

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	2	255-273	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

УДК 549.673.1:551.78:551.312.4(497.11)

Оригинални научни рад

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

АНАЛЦИМ ИЗ ТЕРЦИЈАРНИХ ЈЕЗЕРСКИХ БАСЕНА СРБИЈЕ

од

Јелене Обрадовић*, Радована Димитријевића*,
Небојше Васића* и Милице Кашанин*

Терцијарни језерски системи у Србији, који су доста распрострањени, садрже веће или мање количине вулканокластичних стена за које су везане најзначајније појаве аналцима. Поред појаве аналцима у асоцијацији са вулканокластичним стенама констатоване су и појаве аналцима који асоцирају са кластичним ређе карбонатним стенама. У овом раду дата је, поред детаљне анализе аналцима из језерских басена, корелација истих из различитих стена–домаћина и различитих басена, асоцијације у којима се јављају као и њихова генеза.

Кључне речи: аналцим, језерски басени, доломикрити, вулканско стакло, преципитација.

УВОД

Аналцим (хидратисани алумосиликат натријума) као чест састојак седимената језерских басена, специјално терцијарне старости, констатован је најчешће у асоцијацији са вулканокластичним стенама. Појаве аналцима који не асоцирају са вулканокластичним стенама у испитиваним басенима су релативно ретке и везане су за глинене, ређе карбонатне стене или пак за крупнозрне кластите где се он јавља у цементу.

У терцијарним, миоценским, језерским басенима Србије констатоване су до сада појаве аналцима у слапачком, јадарском, ваљевско–мионичком, прањанском, јарандолском и врањском басену.

Појаве аналцима у слапачком басену везане су за туфове и туфозне доломитске лапорце (Обрадовић и Димитријевић, 1978) из средишњег дела литостратиграфског стуба, који одговара језерској фазији, алкално–засољеној субфазији без фосилних остатака. Поред аналцима констатоване су појаве бентонита и клинофилита.

* Рударско–геолошки факултет Универзитета у Београду, Ђушина 7, Београд.

У јадарском басену аналцим се јавља у доломикритима са ламинама керогена (уљним шкриљцима) и у туфозним доломитским лапорцима језерске фације. Карактеристично је да се заједно са аналцимом јавља и борни аналг аналцима – сирлезит (Обрадовић et al., 1992, 1994).

У седиментима ваљевско–мионичког басена, у доломикритима са ламинама керогена (уљним шкриљцима) и туфозним лапоровитим стенама такође је констатован аналцим у асоцијацији са сирлезитом (Обрадовић и Јовановић, 1978; Обрадовић et al., 1989), где је констатована следећа смеа: ламине са сирлезитом, ламине са сирлезитом и аналцимом (у језгру сферолитног сирлезита) и врло танке ламине са аналцимом и К–фелдспатом.

Аналцим из прањанског басена се јавља у туфу риодацитског састава и туфозним стенама са нешто повишеним садржајем бора (710 ppm). Сирлезит и други минерали са бором нису констатовани. Бор је везан за минерале глина, од којих су констатовани смектит, илит и хлорит.

У лежишту седиментног зеолита–клиноптилолита Златокоп, врањски басен, утврђено је присуство релативно ретког аналцима констатованог само у једном слоју силификованог туфа, који одваја слојеве клиноптилолитизованог туфа од повлатних ламинираних лапораца. Карактеристично је да се поред ретког аналцима у посебним ламинама силификованог туфа, јавља зеолит који вероватно одговара гмелииниту? (хидратисани Na Ca алумосиликат).

Појава аналцима у јараидолско басену (Стојановић, 1972), једном од врло интересантних басена у коме се јављају угаљ (у бази серије), седиментни магнезити и борати (Обрадовић et al., 1989, 1992), је ограничена само на плитководну маргиналну фацију са финозрним вулканокластитима и кластитима. Док је заступљеност аналцима у вулканокластитима знатна у финозрним кластитима није констатован. У туфовима, туфитима и туфозним седиментима са аналцимом јављају се борни минерали у телима сочивастиг облика.

МЕТОДОЛОГИЈА

Аналцим и стена–домаћин детаљно су анализирани да би се одредила стена, њен минерални састав и врста аналцима као и његова генеза.

Поред оптичког исуитивања стене и аналцима у поларизационом микроскопу урађене су хемијске анализе гравиметријским методама као и електронском микросондом (на Факултету за минералогiju и петрологију, Универзитета у Модени и у лабораторији за електронску микроскопцу ИГЕМ, АН Русије у Москви). Садржај елемената у траговима одређен је спектрохемијским путем у лабораторији за спектрохемијску анализу ИГЕМ АН Русије (спектрометар марке FRE–30, Karl Zeiss Jena).

Рендгенска карактеризација аналцима методом праха урађена је пре свега у циљу квалитативне идентификације минерала и корелације са микроскопским и хемијским опсервацијама. Када год је то било могуће, рачунате су димензије јединачних ћелија истраживаних аналцима за шта је коришћен програм LSUCRIPS (Garvey, 1986). Ова мерења су вршена у циљу контроле и корелације хемизма

односно састава аналцима у погледу садржаја Si/Al у кристалној решетци, а сходно методи и процедури коју је први предложио Saha (1959, 1961), а разрадили и модификовали Coombs & Whetten (1967). Већина рендгенских испитивања обављена је па аутоматском дифрактометру за прах PW-1710 фирме Philips уз употребу CU антикатоде ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) и примену технике скановања (корак 0.02° , задржавање бројача у времену од $2.5''$). Неки од узорака снимљени су на рендгенској апаратури PW-1050 уз приближно исте експерименталне услове.

КАРАКТЕРИСТИКЕ СТЕНЕ - ДОМАЋИНА

Појаве аналцима везане за вулканокластите, констатоване у већем броју басена, јављају се претежно у витрокластичним и витрокристалокластичним туфовима риодацитског и дацитског састава, затим у туфитима, туфозним доломитичним лапорцима и глинцима. Хемијске анализе стена-домаћина приказане су на табели 1. Хемијске анализе указале су на средње киселе вулканске стене, риодаците и

Табела 1. Хемијске анализе стене домаћина.

Table 1. Chemical analysis of the hosted-rocks.

	1	2	3	4	5
SiO ₂	59.28	65.70	61.40	65.21	63.44
TiO ₂	0.15	0.25	0.28	0.25	0.00
Al ₂ O ₃	12.66	13.02	8.40	11.48	10.67
Fe ₂ O ₃	1.73	1.38	2.07	0.88	1.28
FeO	0.54	0.13	0.20	0.13	0.35
MnO	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03
MgO	2.30	1.81	2.21	1.45	1.83
CaO	4.05	2.50	4.31	4.55	4.65
Na ₂ O	3.46	0.70	1.22	0.71	3.30
K ₂ O	1.41	1.17	1.27	1.29	1.19
P ₂ O ₅	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	5.75
H ₂ O ⁺	9.04	10.37	13.87	8.93	4.53
H ₂ O	5.76	2.89	4.92	5.07	3.43
Збир (Total)	100.50	99.92	100.15	99.95	100.45

1. Витрокристалокластичан туф, сланачки басен. Ан. С. Шапоња; 2. Витрокластичан туф, сланачки басен. Ан. С. Шапоња; 3. Туф са клиноптилолитом, околина Вишњице, Сланачки басен, из рада Николић и коаутори (1975). Ан. В. Похарц; 4. Зеолитизиран (клиноптилолитизиран) туф, Златокоп, врањски басен. Ан. С. Шапоња; 5. Витрокластични туф, прањански басен. Ан. Ј. Ђурђевић.

1. Vitrocrystaloclastic tuff, Slanci basin. An. S. Šaponja; 2. Vitroclastic tuff, Slanci basin. An. S. Šaponja; 3. Tuff with cliptilolites, near Višnjica, Slanci basin. From the paper by Nikolić et al. (1975). An. V. Poharc; 4. Clinoptilolitized tuff, Zlatokop, Slanci basin. An. S. Šaponja; 5. Vitroclastic tuff, Pranjani basin. An. J. Đurđević.

даците. Поред анализа неалтерисаних или слабо алтерисаних туфова приказане су и анализе зеолитизираних, клиноптилолитизираних туфова из сланачког басена. Последња анализа је дата пошто се сматра да образовање аналцима од вулканског стакла иде преко беитонита и клиноптилолита.

Туфови из слањачког басена су белчасте до белчасто-жуте боје. Витрокластични су до витрокристалокластични, псамитске до пелитске структуре. Изграђени су од одломака вулканског стакла делимично алтерисаних у бентонит, клиноптилолит (Nikolić et al., 1975) и аналцим. Поред вулканског стакла у њихов састав улазе фрагментирана зрна плагиокласа, кварца, хорибленде и лиске биотита.

Слични њима су туфови Златокопа, клиноптилолитизирани до 80% од запремине степе, који поред финозрног вулканског стакла садрже ретке фрагменте кварца, плагиокласа (30–50% ап) и лиске мрког биотита.

Витрокластични туф риоацитског састава из прањанског басена је белчасто сиве боје а изграђен је делом или у потпуности од алтерисаног вулканског стакла у коме леже кристали или фрагменти кварца, фелдспата (плагноклас и алкални фелдспат) и лиске мрког биотита.

У јарандолском басену туфови, туфити и туфозне стене поред вулканског стакла, промењеног у смектите и аналцим, садрже фрагменте плагиокласа и санидина, лиске мрког биотита и фрагменте трахита. Туфити су претежно мрке боје, састава као и туфови само са већом количином теригене компоненте.

Туфозии доломитични лапорци (слањачки и прањански басен) и туфозии глинци (јарандолски басен) су често фино ламинирани. Први се карактеришу ламинама чистог карбоната (претежно доломита) у смеси са глинеиним ламинама са туфозним материјалом. Глина је смектит (монтморијонит) са мањим примесама илита. У њој се јављају ретка ситна зрна кварца, плагиокласа, хорибленде и ситне лиске биотита. Еухедрална зрна аналцима констатована су и у једној и другој врсти ламина. Туфозии глиници садрже смектит и аналцим поред ситнозрног фелдспата.

Спектрохемијска испитивања туфова и туфозних стена (карбоната, лапораца и глинаца) показују повишен садржај Mn (већн од 2000 ppm), Sr (у туфозним карбонатима 800 и више ppm), и бора (2000 и више ppm), специјалио у јарандолском басену где се у овим стенама поред смектита и аналцима јављају борни минерали груписани у сочиваста тела. Повишен садржај бора констатован је и у туфозним стенама ваљевско-миоичког и јадарског басена, где је везап за присутни сирлезит.

КАРАКТЕРИСТИКЕ АНАЛЦИМА

Аналцим се у седиментним стенама испитиваних језерских басена јавља у еухедралним до субхедралним икоситетраедарским кристалима, субмилиметарских до милиметарских величина. У јарандолском басену чест је у облику делтоидних кристала. Безбојан је, изотропан до слабо анизотропан. Састав аналцима одређен електропском микросондом приказан је на табели 2.

Поред описаних појава аналцима у вези са вулканокластитима у јарандолском басену констатована је појава аналцима у цементу фангломерата, појаве које је још запазио Стојаковић (1968), у коме се поред одломака седиментних стена јављају и фрагменти вулканских стена. Пошто је појава аналцима везана за цемент претпостављено је да је аналцим настао као хемијски преципитат (Обрадовић, 1988).

Табела 2. Хемијске анализе аналцима

Table 2. Chemical analysis of analcimes (E. микросонда / E. microprobe)

	1	2	3	4
SiO ₂	55.72	58.24	54.47	56.83
TiO ₂				
Al ₂ O ₃	20.07	20.62	23.18	21.07
FeO		0.28		0.01
MnO				
MgO	0.08	0.37		
CaO	0.14	0.20	0.74	0.01
Na ₂ O	12.21	11.93	13.27	12.94
K ₂ O	0.23	0.24	0.09	0.05
Збир (Total)	88.06	91.70	91.75	90.91

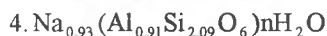
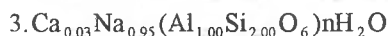
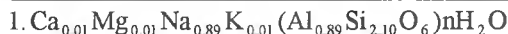
1. Аналцим из витрокристалокластичног туфа, сланачки басен. Средњи садржај из 10 анализа. Ан. Г. Ваззалини, Модена; 2. Аналцим из туфозног доломитичног лапорца, сланачки басен. Средњи садржај из 11 анализа. Ан. Г. Ваззалини; 3. Аналцим из ваљевско-мионичког басена. Средња вредност из 9 анализа. Ан. у Лабораторији за електронску микросонду ИГМЕ, АН Русије, Москва; 4. Аналцим из дацита Џена, хидротермални. Ан. С. Шапоња.

1. Alcime from vitrocrytaloclastic tuff, Slanci basen. Average from 10 analysis. Am G. Vazzalini, Modena; 2. Alcime from tuffaceous dolomitie marls, Slanci basen. Average from 11. analysis. An. G. Vazzalini, Modena; 3. Alcime from Valjevo-Mionica basen, average from 9 analysis. An. in Laboratory for electronic microprobe, IGEM, AN Russia, Moskow; 4. Alcime from dacite, Džep. Hydrothermal. An. S. Šaponja.

Табела 3. Средња вредност атомских односа.

Table 3. Average Atomic ratios.

	1	2	3	4
Si	2.10	2.11	2.00	2.09
Al	0.89	0.88	1.00	0.91
Mg	0.01	0.02		
Ca	0.01	0.01	0.03	
Na	0.89	0.84	0.95	0.93
K	0.01	0.01		
Si/Al	2.36	2.40	2.00	2.29



1. Аналцим из витрокристалокластичног туфа, сланачки басен. Средњи садржај из 10 анализа. Ан. Г. Ваззалини, Модена; 2. Аналцим из туфозног доломитичног лапорца, сланачки басен. Средњи садржај из 11 анализа. Ан. Г. Ваззалини; 3. Аналцим из ваљевско-мионичког басена. Средња вредност из 9 анализа. Ан. у Лабораторији за електронску микросонду ИГМЕ, АН Русије, Москва; 4. Аналцим из дацита Џена, хидротермални. Ан. С. Шапоња.

1. Alcime from vitrocrytaloclastic tuff, Slanci basen. Average from 10 analysis. Am G. Vazzalini, Modena; 2. Alcime from tuffaceous dolomitie marls, Slanci basen. Average from 11. analysis. An. G. Vazzalini, Modena; 3. Alcime from Valjevo-Mionica basen, average from 9 analysis. An. in Laboratory for electronic microprobe, IGEM, AN Russia, Moskow; 4. Alcime from dacite, Džep. Hydrothermal. An. S. Šaponja.

Хемијски састав испитиваних аналцима и израчунате структурне формуле врло су блиске идеалној формули апалцима $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_x\text{nH}_2\text{O}$ (таб. 3). Запажа се и утицај степе домаћина на састав аналцима, садржај Mg и Ca констатован је у аналциму из туфозног доломитичног лапорца (анализа 2) и Ca у аналциму из туфозних лапоровитих стена ваљевско–мионичког басена (анализа 3). Разлика у саставу аналцима језерских басена и аналцима из дацита, где је хидротермалног порекла, није констатована, односно иста је као и код аналцима из различитих језерских басена.

Однос Si/Al варира од 2.00 (проба 3, ваљевско–мионички басен) до 2.40 (проба 2, сланачки басен). Према Iijimi & Hay (1968) аналцима са ниским садржајем силиције имају тај однос од 2.10 до 2.20, са средњим садржајем 2.20–2.70, а са високим 2.70–2.80. Најнижи однос има аналцим из ваљевско–мионичког басена (низак садржај силиције), а аналцима из сланачког језера су са средњим односом (2.36 и 2.40). Хидротермални аналцим је на граници ниског и средњег садржаја силиције (2.20).

Асоцијације аутигених минерала са којима се испитивани аналцима јављају, донекле се разликују у зависности од басена. У сланачком басену аналцим се јавља у асоцијацији са бентонитом и клиноптилолитом са изразитом зоналношћу – вулканско стакло–бентонит–клиноптилолит–аналцим. У ваљевско–мионичком и јадарском басену аналцим је констатован са сплезитом, а у јарацдолском басену са смектитом и борним минералима. Интересантна је асоцијација у којој се јавља аналцим у лежишту туфа Златокоп (клиноптилолитизирани), где се поред клиноптилолита, који лежи испод силификованог туфа са ретким аналцимом (у доњим деловима силификованог туфа), у посебним ламинама јавља гмелинит, који је до сада констатован једино у врањском басену.

Рентгенска испитивања праха првенствено су коришћена у циљу рутинске идентификације минералног састава великог броја узорака као и за праћење промена седиментације у различитим басенима.

Поред тога ова истраживања су коришћена и за семиквантитативну процену минералног састава испитиваних седимената што је затим корелисано са резултатима микроскопских и хемијских испитивања. Узорци у којима је аналцим идентификован у значајној количини снимани су поново са већом осетљивошћу, а добијени дифракциони подаци су коришћени за рачунање димензија њихових јединичних ћелија (таб. 4). Добијени резултати и мерења употребљени су за прецизно одређивање угланог положаја (2 θ) рефлексије са Милер–овим индексима (936), таб. 4. Ова мерења напосеба су на дијаграме зависности састава аналцима у погледу садржаја Si и Al у елементарној ћелији (Saha, 1959, 1961; Coombs & Whetten, 1967), а добијени односи Si/Al приказани су такође у таб. 4. Овако одређени Si/Al односи корелативни су са одговарајућим резултатима хемијских испитивања приказаних у таб. 2 и 3, и јасно указују на седиментно порекло испитиваних аналцима обзиром да је однос Si/Al већи од 2.2 (Iijima & Hay, 1968). Незнатне разлике између примењених метода којима је одређиван однос Si/Al, последица су како недостатка самих метода тако и вероватне нехомогености испитиваних аналцима. Промена односа Si/Al може имати за последицу промену симетрије аналцима (Mazzi & Galli, 1978), што се може одразити и на угланом положају рефлексије (936). Ови ефекти

који се манифестују проширењем или удвајањем рефлексије d_{936} у нашим истраживањима нису запажени и може се тврдити да су испитивани апалцима тесералне симетрије.

Табела 4. Јединичне ћелије аналцима

Table 4. Cell unit of analcimes

	a_0 (nm)	$V_0(A)^3$	2θ ($^{\circ}$) (936)	Si/Al
1. Valjevo-Mionica	1.3693(8)	2567(4)	-	-
2. Valjevo-Mionica	1.3706(11)	3574(7)	78.290	2.24
3. Valjevo-Mionica	1.3684(3)	2563(2)	78.366	2.55
4. Jadar	1.3659(10)	2569(6)	-	-
5. Jarandol	1.3663(3)	2550(2)	78.463	2.75
6. Slanci	1.3707(4)	2575(3)	78.290	2.24
7. Slanci	1.3707(3)	2571(3)	78.290	2.24
8. Slanci	1.3699(4)	2571(3)	78.344	2.46

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧАК

Стене у којима се јавља аналцим у испитиваним басенима одговарају претежно туфовима и туфитима или пак туфозним седиментима, што указује на његову везу са вулканокластичним стенама и могући постанак преко вулканског стакла. Ретке појаве аналцима у цементу фангломерата у јарандолском басену, где се поред одломака седиментних стена јављају и фрагменти вулканских стена, представљају хемијски преципитат (Obradović, 1988).

Генеза аналцима је дискутабилна и многи аутори предложили су неколико начина њиховог образовања: 1. директна преципитација из воде језера или порних флуида; 2. образовањем из гела; 3. из раније образованих зеолита (пореклом из вулканског стакла); 4. минерала глина; 5. образовањем из плагиокласа (Hay, 1966; Van Houten, 1962; Eugster & Jones, 1968; Hay & Picard, 1965; Gottardi & Obradović, 1978; Smith, 1982; Utada, 1970; Surdam & Shepard, 1978; Gall & Hyde, 1989; Remy & Ferrell, 1989).

Пре него што дискутујемо генезу испитиваних аналцима потребно је дати карактеристике стена и басена у којима се јављају. Из напред изложеног може се закључити следеће:

- I 1. Апалцим се јавља у серији уљних шкриљаца у доломитима и лапоровитим стенама у којима карбонат одговара доломиту. Калцит који се такође јавља претежно испуњава шупљине и пукотине. Поменуте стене су често туфозног карактера и јављају се поред туфова. У уљним шкриљцима апалцим асоцира са спрлезитом (ваљевско-мионички и јадарски басен), и ретким К-фелдснатом (ваљевско-мионички басен).
2. Аналцим се јавља у туфовима и туфитима са прелазима од вулканског стакла преко бентонита и клиноптилолита (сланачки басен). Приметна зоналност, која је иначе карактеристична за дијагенезу тоњења, у овом случају се може се узети у обзир, већ се може објаснити зоналношћу која је контролисана засољеношћу.
3. Аналцим се јавља у изразито силификованом туфу, који излази као клиноптилолитизиран стакласти туф од доломитичних лапораца (Златокоп, врњански

басен). Силификовани туф показује ламипарну грађу са ламинама од чисте силиције (опала СТ и кварца) и ламинама у којима је констатован и други зеолит (гмелинит?).

4. Аналцим се јавља у туфозним лапоровитим стенама у којима карбонат одговара доломиту (прањански и слапачки басен).

5. Аналцим се јавља у туфовима, туфитима и туфозним глинцима са појавом сочивастих тела бората (јарацдолски басен).

6. Аналцим се јавља у цементу фангломерата (јарацдолски басен).

II 1. Аналцим из ваљевско–мионичког басена има низак однос Si/Al (сиромашни су силицијом) а из сланачког басена интермедијарни однос (2.36–2.40). Аналцим са ниским садржајем силиције се формира из киселих туфова а под утицајем слане, алкалне воде (Coombs & Whetten, 1967) или пак представља прелазни члап реакције силициозни аналцим – K–фелдспат (Iijima & Hay, 1968).

III 1. Језерски басени су често меромиктног типа са појавом стратификације – алкална, засољена при дну и слатка вода при врху – или се у њима врши смена једног режима (са сланом и алкалном водом) са другим (слатководним).

IV Чињенице које указују на алкалну, засољену средину су:

1. Синседиментациони доломит (формира се у алкалним језерима, Kelts & Hsu, 1978; углавном се не посталожава у слатководним језерима, Jones & Bowser, 1978).

2. Образовање седиментног магнезита.

3. Трансформација вулканског стакла у клиноптилолит или у бентонит и клиноптилолит и апалцим.

4. Трансформација апалцима у K–фелдспат (само у сланим и алкалним срединама, Surdam & Shepard, 1978).

5. Зоналност констатована засољеношћу (вулканско стакло–бентонит–клиноптилолит–аналцим).

6. Појава сирлезита и трансформација апалцима у сирлезит (аналцим у језгру сфероцитног сирлезита).

7. Појава калуна троне, шортита и/или гипса.

Наведене чињенице указују да су воде испитиваних језера, у једном стадијуму развитка, претежно у време синседиментације и ране дијагенезе, биле алкалне и слане. Степен засољености пије био исти у свим језерима, халит није констатован (сем у тузланско–тешањском басену Босне) те највиши степен засољености није постигнут. Само у једном узорку из бушотине у ваљевско–мионичком басену констатована је трансформација апалцима у K–фелдспат, а у узорцима доломиткрита са профила на површини констатовано је присуство калуна троне, шортита и гипса. Воде осталих испитиваних басена показују мању засољеност али је она евидентна.

У таквим алкалним и засољеним срединама образован је аналцим. Његово формирање се донекле разликује од басена до басена. Веза апалцима са вулканским стаклом преко бентонита и клиноптилолита је јасна у сланачком басену где се јавља у туфовима. У јарацдолском басену где је констатован у туфовима и туфозним глинцима у којима се јављају и сочиваста тела бората апалцим је формиран реакцијом вулканског стакла и растворених соли порије или језерске воде (без

прелазне фазе из зеолита хејландитске групе). У зависности од алкалности воде образован је смектит и/или аналцим. Активност Na^+ у првим порним флуидима била је висока те је долазило до формирања Na и Ca-Na бората (улексита и/или ињонита). Потрошњом Na повећан је садржај Ca и образује се колеманит а обогаћењем порних вода силнџијом формира се ховлит, који делом и замењује рано формиран колеманит (Obradović et al., 1992).

Појава ретког апалцима у лежишту Златокон, врањски басен, такође се може објаснити променом из вулканског стакла преко клиноптилолита. Обогаћењем порних вода Ca и присуством још у потпуности неутрошеног Na образован је зеолит–гмелинит?

Појаве аналцима субмикроскопских величина у ваљевско–мионичком и јадарском басену, у стенама туфозног карактера, раније су третиране као производи измене вулканског стакла, иако није констатован ниједан зеолит као међучлан (Обрадовић и Јовановић, 1987), а није констатовано ни вулканско стакло, које је било субмикроскопских величина или које је у потпуности алтерисано. Сличан је случај и са аналцимом из прањанског басена где сем аналцима није констатован други зеолит, са том разликом што су у туфу примећене појаве карактеристичних облика вулканског стакла.

Поставља се питање да ли је апалцим везан за измену вулканског стакла, а уколико јесте, што смо склони да верујемо, настао је директном алтерацијом вулканског стакла (Holler & Wirschine, 1978) под утицајем алкалних, засољених порних вода или језерске воде истог карактера (аналцим прањанског басена, Ђурђевић, 1989). Образовање аналцима у ваљевско–мионичком и јадарском басену је дискутабилно, или је образован као и аналцим прањанског басена или је пак настао директном преципитацијом из порних вода или језерске воде басена.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	2	255-273	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

UDC 549.673.1:551.78:551.312.4(497.11)

Original scientific paper

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

ANALCIME FROM TERTIARY LACUSTRINE
BASINS OF SERBIA

by

Jelena Obradović*, Radovan Dimitrijević*,
Nebojša Vasić* and Milica Kašanin*

Tertiary lacustrine systems in Serbia, which are widely spread, contain larger or smaller quantities of pyroclastic rocks to which the most important appearances of analcime are connected. Except in association with pyroclastic rocks, analcime appears with clastic and rarely with carbonate rocks. In this paper, apart from the detailed analysis of analcime from the lacustrine basin, their correlation to different hosted-rocks in different basins, association with which they appear and their genesis is also presented.

Key words: analcime, lacustrine basin, dolomitic rocks, volcanic glass, precipitation.

INTRODUCTION

Analcime (hydrate Na aluminosilicate) as a frequent component of sedimentary lacustrine basins, especially of Tertiary age, is found most often in association with pyroclastic rocks. Appearance of analcime that is not associated with pyroclastic rocks in the examined basins is rather rare, and it is connected more often to clayey than to carbonate rocks, or to coarse grain clastics where it appears in cement.

In Tertiary, Miocene lacustrine basins in Serbia analcime is found in Slanci, Jadar, Valjevo-Mionica, Pranjani, Jarandol and Vranje basin.

Analcime in the Slanci basin is connected to tuffs and tuffaceous dolomitic rocks (Obradović and Dimitrijević, 1978), from the middle part of the geological column, which corresponds to lacustrine facies, alkaline-salted subfacies without fossil remains. Bentonite and clinoptilolite were found too.

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Džušina 7, Belgrade.

In the Jadar basin analcime appears in dolomiticrites with cerogen laminas (oil shists) and in tuffaceous dolomitic marls. It is characteristic that boron analogous of analcime—searlesite is found together with analcime (Obradović et al., 1992, 1994).

In dolomiticrites with cerogen laminae (oil shists) and tuffaceous marly rocks from the Valjevo—Mionica basin analcime is also found in association with searlesite (Obradović and Jovanović, 1978; Obradović et al., 1989) where the following changes are found: laminae with searlesite, laminae with searlesite and analcime (in the nucleus of spherulitic searlesite) and very thin laminae with analcime and K—feldspar.

In the Pranjani basin analcime appears with rhyodacite tuff and tuffaceous rocks with a higher concentration of boron (710 ppm). Searlesite and other boron minerals are not found. Boron is connected to clay minerals — smectite, illite and chlorite.

In sedimentary zeolite — clinoptylolite deposit Zlatokop, Vranje basin, an appearance of rather rare analcime is observed just in one layer of silicified tuff, which distinguishes layers of clinoptylolized tuff from overlying laminated marls. It is characteristic that besides rare analcime in special laminas of silicified tuff, a zeolite appears which probably corresponds to gmelinite (hydrated Na Ca aluminosilicat).

In the very interesting Jarandol basin (Stojanović, 1972) where coal (in the basis of the series), sedimentary magnesites and borates (Obradović et al., 1988, 1992) appear, analcime appears only in shallow marginal facies with finegrained pyroclastic and clastic rocks. While presence of analcime is considerable in pyroclastic rocks, in finegrained clastics it is not found. Boron minerals in tuffs, tuffits and tuffaceous rocks with analcime appear in lence bodies.

METHODOLOGY

To determine the hosted—rock, its mineral composition, type of analcime and its genesis, both the analcime and the hosted—rock were detailly examined.

Besides an optical investigation of rocks and analcime, chemical analyses using gravimetric methods as well as electronic microprobe analyses (at the Faculty of Mineralogy and Petrology, University of Modena, and in the Laboratory for electronic microsonde IGEM, AS of Russia in Moscow) were done. Content of trace elements was determined spectrochemically in the laboratory for spectrochemical analysis IGEM AS of Russia (spectrometer FRE—30, Karl Zeis Jena).

The method of powder diffractometry was used in aim of quantitative identification of minerals and in correlation with microscopical and chemical analysis. Whenever it was possible, dimensions of unit cells of the investigated analcimes were calculated. Software LSUCRIPS (Gervey, 1986) was used for that purpose. These measurements were done in aim of control and chemical correlation, i.e. composition of different analcimes, considering the content of Si/Al ratio in crystal lattices by methods and procedures first given by Saha (1959, 1961), and modified by Coombs & Whetten (1967). The majority of X—ray investigations were done on the automatic powder diffractogram

PW-1710, Philips, with Cu anticatode ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) and using scanning technic (step 0.02° , counting stop 2.5"). Some of the samples were filmed on X-ray apparatus PW-1050 under almost the same experimental conditions.

CHARACTERISTICS OF THE HOSTED-ROCK

Analcime, connected to pyroclastics which are observed in most basins, appears in vitroclastic and vitrocrystaloclastic rhyodacite and dacite tuffs, then in tuffits, tuffaceous dolomitic marls and clays. Chemical analyses of hosted-rocks which are presented on Tab. 1 indicate intermediate composition of these rocks – rhyodacite and dacite. Besides the analyses of nonaltered or weakly altered tuffs, analyses of zeolitised and clinoptilolised tuffs from the Slanci basin are also presented. Last analysis is given because it is considered that the forming of analcime from volcanic glass originates from bentonite and clinoptilolite.

Tuffs from the Slanci basin are of a whitish to whitish-yellow colour. They are vitroclastic to vitrocrystaloclastic, with psamitic to pelitic structure. Particles of volcanic glass, partly altered to bentonite, clinoptilolite (Nikolić et al., 1975) and analcime, are the main components of these rocks. Besides volcanic glass, in its composition appear fragmented grains of plagioclase, quartz, hornblende and biotite sheets.

Very similar are the tuffs of Zlatokop, which are clinoptilolized up to 80% vol. of the rock. Besides finegrained volcanic glass it contains rare fragments of quartz, plagioclase (30–50% An), and sheets of dark biotite.

Vitroclastic rhyodacite tuff from the Pranjani basin is whitish-gray in colour and is built-up partly or completely from altered volcanic glass in which crystals or fragments of quartz, feldspar (plagioclase, alkaline feldspar) and sheets of dark biotite lie.

In Jarandol basin tuffs, tuffits and tuffaceous rocks besides volcanic glass, which is changed to smectites and analcime, contain plagioclase and sanidine fragments, sheets of dark biotites and trachite fragments.

Tuffits are mainly dark with the same composition as tuffs, only with a larger quantity of terrigenous components.

Tuffaceous dolomitic marls (Slanci and Pranjani basins) and tuffaceous clays (Jarandol basin) are often finely laminated. Laminae of pure carbonate (mainly dolomite) in changes with clayey laminae with tuffaceous material are characteristic for the former. Clay is smectite (montmorillonite) with smaller ingredient of illite in which rare, small grains of quartz, plagioclase, hornblende and small sheets of biotite appear. Euhedral grains of analcime are found in both types of laminae. Tuffaceous clays, besides finegrained feldspar contain smectite and analcime.

Spectrochemical investigations of tuffs and tuffaceous rocks (carbonates, marls and clays) show higher content of Mn (higher than 2000 ppm), Sr (in tuffaceous carbonates 800 and more ppm), and B (2000 and more ppm), especially in the Jarandol basin where besides smectites and analcime boron minerals appear gathered in lense bodies. In the

Valjevo–Mionica and Jarandol basin tuffaceous rocks with a higher content of boron which is connected to searlesite are found.

CHARACTERISTICS OF ANALCIME

Analcime in sedimentary rocks of the examined lacustrine basins appears in euhedral to subhedral icositetrahedron crystals of submillimeter to millimeter dimensions. In the Jarandol basin it is often in the shape of deltoid crystal. It is colourless, isotropic to weakly anisotropic. On Tab. 2 the composition of analcime determined by electronic microsonde is presented.

The chemical composition of examined analcime and calculated structural formulas are very close to the ideal analcime formula $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Tab. 3). It is noticed that the composition of hosted-rock can influence the composition of analcime, for example: Ca and Mg contents are found in analcime from tuffaceous dolomitic marls (analysis 2) and content of Ca in analcime from tuffaceous marly rocks in the Valjevo–Mionica basin (analysis 3). The difference in analcime from lacustrine basins and analcime from dacite, where it has a hydrothermal origin, is as small as is the difference between analcimes from different lacustrine basins.

Si/Al ratio varies from 2.00 (sample 3, Valjevo–Mionica basin) to 2.40 (sample 2, Slanci basin). According to Iijima and Hay (1968) analcimes with low content of silica have Si/Al ratio from 2.10 to 2.20, with medium content from 2.20 to 2.70 and with high content from 2.70 to 2.80. Analcime from the Valjevo–Mionica basin (low content of silica) has the lowest ratio. Analcimes from the Slanci basin have medium ratio (2.36–2.40). Hydrothermal analcime is on the boundary of low and medium silica content.

Apart from the described analcime in connection with volcanoclastics in the Jarandol basin, appearance of analcime in the cement of fanglomerates was established and described by Stojanović (1968). In this cement besides sedimentary fragments occur fragments of volcanic rocks. Because analcime is connected to cement, it is supposed that it originates as a chemical precipitate (Obradović, 1988).

Authigenic mineral association with which the examined analcime appears differs to a certain degree in different basins. In the Slanci basin analcime occurs in association with bentonite and clinoptilolite with obvious zonality – volcanic glass–bentonite–clinoptilolite–analcime. In the Valjevo–Mionica and in Jadar basins analcime is found with searlesite, and in the Jarandol basin with smectite and boron minerals. The association in which analcime appears in clinoptilolised tuff deposit Zlatokop is interesting, where besides clinoptilolite, which lies beneath silicified tuff with rare analcime (in the lower part of silicified tuff), gmelinite, which has so far been found only in Vranje basin appears in separated laminae.

Powder diffractogram investigations were mainly used aiming to identify mineral composition of a large number of samples as well as to follow the changes of sedimentation in different basins.

Beside that, these investigations have been used also for semiquantitative estimation of mineral composition of examined sediments, which has been correlated with the results of microscopic and chemical research. The samples with identified significant analcime were filmed again, on a higher measurement sensitivity, and the obtained diffraction data used for unit cell calculation of analcime (Tab. 4). The obtained results and measurements were used for precise determination of angle position (20) reflections by Miller indexes (936), Tab. 4. These measurements and results were plotted on the dependence diagram for analcime and Si and Al content in the elementary cell (Saha 1959, 1961; Coombs & Whetten, 1967); the obtained Si/Al ratio is also shown in Tab. 4. They are correlative with the corresponding chemical research results, shown in Tab. 2 and Tab. 3, and they clearly indicate the sedimentary origin of the investigated analcimes considering the Si/Al ratio which is higher than 2.2 (Iijima & Hay, 1968). Slight differences in results between the methods used for determination of Si/Al ratio are a consequence of defects of methods themselves and probable inhomogeneity of the investigated analcimes. The changes of Si/Al ratio can cause the change of analcimes symmetry (Mazzi & Galli, 1978) and reflection angle position (936). These effects which are demonstrated by width and even creation of double reflections d 936, were not observed in our research and therefore it can be claimed that the examined analcime has cubic symmetry.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The hosted-rocks in which analcime appears from different basins are mostly tuffs and tuffits, or tuffaceous sediments, which indicate its connection to volcanoclastic rocks and possible origin through volcanic glass. The rare occurrences of analcime in fanglomerates cement in the Jarandol basin, together with sedimentary and volcanic rock fragments, are chemical precipitation products (Obradović, 1988).

The genesis of analcime is a subject of discussion and several ways of its origin were proposed: 1. by direct precipitation from lake waters or pore fluids; 2. by forming from gel; 3. from pre-formed zeolites (originating from volcanic glass); 4. from clay minerals, and 5. from plagioclase (Hay, 1966; Van Houten, 1962; Eugster & Jones, 1968; Hay & Picard, 1965; Gottardi & Obradović, 1978; Smith, 1982; Utada, 1970; Surdam & Shepard, 1978; Gall & Hyde, 1989; Remy & Ferrell, 1989).

Before discussing the investigated analcimes origin, it is necessary to give the characteristics of rocks and basins in which they appear. From the above mentioned the following can be concluded:

- I 1. Analcime appears in oil shales series within dolomicrites and (dolomitic) marly rocks. Calcite appears also, mainly filling the cavities and cracks. Mentioned rocks have mainly tuffaceous character and appear next to tuffs. In oil shales analcime is associated with searlesite (Valjevo-Mionica and Jadar basins) and rare potassium feldspar (Valjevo-Mionica basin).
2. Analcime appears in many kinds of tuffs and tuffits, with volcanic glass and even bentonite and clinoptilolites (Slanci basin). Noticable zonality, characteristic for

burial diagenesis, in this case is, however, controlled by the saltation.

3. Analcime appears in highly silicified tuff, on the boundary between clinoptilolized glassy tuff and dolomitic marls (Zlatokop, Vranje basin). The silicified tuff is laminated, with pure silica (opal CT and quartz) laminae and those with other zeolite (gmelinite).

4. Analcime appears in tuffitic marly (dolomitic) rocks (Pranjani and Slanci basin).

5. Analcime appears in tuffs, tuffites and tuffaceous shales with borate lenses occurrences (Jarandol basin).

6. Analcime appears in cement of fanglomerates (Jarandol basin).

II 1. Analcime from the Valjevo–Mionica basin has low Si/Al ratio (small silica content) and intermediate (2.36 – 2.41) from Slanci basin. Analcime with small silica content originates from acid tuffs under the influence of salted, alkaline water (Coombs & Whetten, 1967) or it is a transitional member of reaction: rich-silica analcime – potassium feldspar (Iijima & Hay, 1968).

III 1. Lake basins are often meromictic in type, with stratified waters – alkaline, salted on the bottom and fresh water on the top – or, the water regimes change in them from one regime (with salted and chlorine water) to another (freshwater).

IV Facts indicating alkaline, salted environment are:

1. Synsedimentary dolomite (origins in alkaline lakes, Kelts & Hsu, 1978; very rarely in freshwater lakes, Jones & Bowser, 1978).

2. The forming of sedimentary magnesite.

3. Transformation of volcanic glass into clinoptilolite or into bentonite, clinoptilolite and analcime.

4. Transformation of analcime into potassium feldspar (only in salted and alkali environments, Surdam & Shepard, 1978).

5. Zonality observed by the saltiness (volcanic glass–bentonite–clinoptilolite–analcime).

6. Appearance of searlesite and transformation of analcime into searlesite (analcime in nucleus of spherulitic searlesite).

7. Appearance of trona, shortite and/or gypsum frames.

These facts indicate that waters of the examined lakes, at one stage of development, mainly at the time of synsedimentation and early diagenesis, were alkaline and salted. The degree of saltiness was not the same in all lakes, hallite was not observed (except in Tuzla–Tešanj basin, in Bosnia) and therefore the highest degree of saltiness was not reached. Only in one borehole sample from the Valjevo–Mionica basin transformation of analcime into potassium feldspar was observed, and in samples of dolomicrites from surface profile the presence of trona, shortite and gypsum frames was found. The waters from other investigated basins show less, but evident saltiness.

In such alkaline and salted waters analcime was formed. Its way of forming differs from basin to basin. The connection of analcime and volcanic glass through bentonite and clinoptilolite is clear in the Slanci basin, where analcime appears in tuffs. In the Jarandol

basin analcime was observed in tuffs and tuffaceous shales with borate lenses where it was formed in a reaction of volcanic glass and soluted salts of pore and lake waters (with no transition through phase of heulandite zeolite group). Depending on water alkalinity, smectite and/or analcime was formed. Na^+ activity in first pore waters was high, which resulted in the forming of Na and Ca–Na borates (ulexite and/or ionite). Consumption of Na^+ increased the Ca content, forming colemanite, while the enrichment of pore waters with silica formed hovalite, which partly replaced early formed colemanite (Obradović et al., 1992).

Appearance of rare analcime in Zlatokop deposit, Vranje basin, can also be explained by alteration of volcanic glass through clinoptilolite. By enrichment of pore waters with Ca, and in the presence of still not completely consumed Na, zeolite – gmelinite was formed.

Appearances of analcime of submicroscopic dimensions found in tuffaceous rocks in the Valjevo–Mionica and Jadar basin, were considered earlier as an alteration product of volcanic glass, although no zeolite was found as a middle member (Obradović & Jovanović, 1987); neither was volcanic glass found, with submicroscopic dimensions or completely altered. A similar case occurred with analcime from Pranjani where, except for analcime no other zeolite was found, with that difference the appearances of volcanic glass of a characteristic shape were observed in the tuff.

The question is whether the analcime is connected to alteration of volcanic glass or not. If it is, which we believe, it was formed by direct alteration of volcanic glass (Holler & Wirschine, 1978) under the influence of analcime, salted pore waters or lake waters with the same characteristics (analcime from Pranjani basin, 1989). The forming of analcime in the Valjevo–Mionica and Jadar basin is for discussion. It is either formed in the same way as analcime from the Pranjani basin or by direct precipitation from pore waters or basin lake waters.

Translated by the authors

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Coombs D. S. & Whetten J. T., 1967: Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks.– Bull. geol. Soc. Am., 78, 269–282.
- Ђурђевић Ј. (=Djurdjević), 1988: Прилог познавању седиментације у средњеоцеанским језерским басенима – појава стена богатих аналцимом у Прањанском басену.– Геол. Гласник, пос. изд., књ. 6, 47–47, Титоград.
- Eugster H. P. & Jones B. F., 1968: Gels composed of sodium–aluminium silicate, Lake Magadi, Kenya.– Science, 161, 160–163.
- Gall Q. & Hyde R., 1989: Analcime in lake and lake–margin sediments of the Carboniferous Rocky Brook Formation, Western Newfoundland, Canada.– Sedimentology, 36, 875–877.
- Garvey R. G., 1986: LSUCRIPC Least squares unit cell refinement with indexing on the personal computer.– Powder Diffr., 1, 114.
- Gottardi G. & Obradović J., 1978: Sedimentary zeolites in Europe.– Fortschr. Miner., 56, 316–366.

- Hay R. L., 1966: Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks.– Spec. Pap. Geol. Soc. Am., 85, 130 pp.
- High L. R. & Picard M. D., 1965: Sedimentary Petrology and origin of analcime-rich Popo Agie Member, Chug-water (Triassic) Formation, west-central Wyoming.– J. sedim. Petrol., 35, 49–70.
- Holler H. & Wirschine U., 1978: Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alterations of volcanic glasses. In: Sand L. B. & Mumpton F. A. (eds.), Natural Zeolites.– Pergamon, Oxford, 329–336.
- Iijima A. & Hay R. L., 1968: Analcime composition in tuffs of the Green River Formation of Wyoming: Amer.– Miner., 53, 184–200.
- Jones B. F. & Bowser C. J., 1978: The Mineralogy and related chemistry of lake sediments: in Lakes Chemistry, Geology, Physics, A. Lerman, ed., Springer-Verlag, New York, 203–235.
- Kelts K. & Hsu K. J., 1978: Freshwater carbonate sedimentation: in Lakes Chemistry, Geology, Physics, A. Lerman, ed., Springer-Verlag, New York, 295–323.
- Kirov G. N., Pechigarov V. and Georgiev V. M., 1975: Synthesis of Analcime from natural zeolites, perlite and expanded perlite (in Bulgarian).– Geochem. Miner. Petrol., 2, 51–60.
- Mazzi F. & Galli E., 1978. Is each analcime different.– Am. Miner., 63, 448–460.
- Nikolić D. Poharc V. i Marković D., 1975: Mineraloško – hemijsko proučavanje tufa okoline Višnjice i mogućnost njegove primene.– Zbornik radova – Simpozijum cementna ind., Novi Sad – Beočin, 33–39.
- Obradović J., 1988: Occurences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia, Yugoslavia. In: Kallo D. and Sherry S. (eds.), Occurrence, properties and utilization of natural zeolites.– Budapest, Academiai kiado, p. 59–69.
- Обрадовић Ј. и Димитријевић Р. (=Obradović and Dimitrijević), 1978: Пирокластичне стене са аналицимом из "сланаčke серије" београдског дунавског кључа.– Геол. ан. Балк. пол., 42, 483–492, Београд.
- Обрадовић Ј. и Димитријевић Р. (=Obradović and Dimitrijević), 1987: Клиноптилолизирани тупф Златокопа код Брања, Србија.– Глас CCCXLIX САНУ, Одељење природно–математичких наука, 51, 7–18, Београд.
- Обрадовић Ј. и Јовановић О. (=Obradović and Jovanović), 1987: Неке карактеристике седиментације у неогеном Ваљевско–Мионичком басену.– Глас ССXLIX САНУ, Одељење природно–математичких наука, 51, 53–62, Београд.
- Obradović J., Dimitrijević R. & Dondur V., 1989: Occurences of Analcime and Searlesite association in sediments from the Neogene lacustrine basin at Valjevo, Serbia, Yugoslavia.– 8th. Inter. Zeolite Conf., 10–14 July, 1989, Amsterdam, 60–62.
- Obradović J., Stamatakis M. G., Aničić S. and Economou G., 1992: Borate and borosilicate deposits in the Miocene Jarandol basin, Serbia, Yugoslavia.– Econ. Geology, 87, 2169–2147.
- Obradović J., Vasić N., Djurdjević J. & Grubin N., 1994: Facies and characteristics of some Neogene lacustrine sediments in Serbia.– Sedimentary Facies and Paleogeography, 14, 4, 11–27.
- Remy R. R. & Ferrell R. E., 1989: Distribution and origin of Analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Uinta basin, Utah.– Clays and clay Minerals, 37, 5, 419–432.
- Saha P., 1959: Geochemical and X-ray investigations of natural and synthetic analcites.– Amer. Mineral., 44, 300–313.
- Saha P., 1961: The system NaAlSiO_4 (nepheline) – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite) – H_2O .– Amer. Mineral., 46, 859–884.
- Стојановић П. (=Stojanović), 1972: Вулкански тупфови и седиментне стене у Србији са садржајем зеолита.– Записници Срп. геол. друш. за 1968, 1969 и 1970, 9–12, (збор 25.02.1968.), Београд.

-
- Surdam R. C. & Sheppard R. A., 1978: Zeolites in saline, alkaline-lake deposits: in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L. B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, 145-174.
- Van Houten F. B., 1962: Cyclic sedimentation and the origin of analcime-rich Upper Triassic Lockatong Formation, west-central New Jersey and adjacent Pennsylvania.- *Amer. J. Sci.*, 260, 561-576.
- Utada M., 1966: Zonal distribution of authigenic zeolites in the Tertiary pyroclastic rocks in Mogami district, Yamagata Prefecture.- *Sci. Pap. Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo*, 15, 173-216.