

УДК 549(477)

ДИКІТ І НАКРИТ ІЗ ФЛІШОВОЇ ФОРМАЦІЇ КРИМУ

О. Азарська, Л. Скакун, П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Висвітлено результати досліджень агрегатів дикіту і накриту з низькотемпературних гідротермальних прожилків флішової формації Криму. Вперше на території України достовірно визначено накрит. Методом Рітвельда уточнено структуру дикіту й накриту, визначено кількісний фазовий склад мінерального агрегату. Формування дикіт-накритових агрегатів у відкритих тріщинах у пісковиках відбувалося шляхом швидкої кристалізації з гідротермальних розчинів за умов високого перенасичення.

Ключові слова: дикіт, накрит, кристалічна структура, гідротермальні прожилки, флішова формація, Крим.

Відомо 36 можливих політипів шаруватої структури каолінітового типу [18]. Із них у геологічних утвореннях наявні тільки каолініт, дикіт і накрит, частота трапляння яких різко зменшується у зазначеній послідовності [21]. Каолініт є поширеним і формується в значному інтервалі температури – від 0 до 250 °С; дикіт виникає шляхом перекристалізації каолініту під час діагенезу та гідротермального процесу [26]. Накрит – дуже рідкісний мінерал. Його виявлено у вигляді прожилків на гідротермальних родовищах різного типу. Нині відомо лише близько десяти достовірних місць його знаходження. Переважно це гідротермальні утворення – кварц-флюоритові жили Західного Забайкалля [4], стратиформні Pb-Zn родовища Тунісу [14], баритові жили басейну Лодів у Франції [15], зони аргілізитового метасоматозу в туфах Південно-Східної Кореї [17] та Ред Маунтайн у Колорадо, США [31]. Виявлено накрит у складі виповнення порожнин у зонах тектонічного дроблення і розломах [22, 29].

Достовірне діагностування дикіту й накриту можливе тільки методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії [21].

На відміну від дикіту, структура якого описана в літературі детально й однозначно, структурні характеристики накриту в російськомовній літературі описані неточно.

Накрит є двошаровим діоктаедричним силкатом моноклінної сингонії. Перша, невдала, спроба визначення структури виконана Дж. Грюнером 1933 р. [23]. Перший достовірний опис структури навів С. Хендрікс (1939) [24]. Останні уточнення структури [3, 5, 31] засвідчують, що накрит кристалізується в просторовій групі Cc з параметрами елементарної комірки $a = 0,8906$ нм, $b = 0,5146$ нм і $c = 1,5664$ нм, $\beta = 113,58^\circ$. У російськомовних підручниках і довідниках [1, 7, 12] параметри структури накриту досі наводять за першим, неточним визначенням Дж. Грюнера [23].

На теренах України дикіт достовірно діагностований у поліметалевих рудах Нагольного кряжа, Микитівському ртутному родовищі (Донбас) [9, 11] та метасоматично змі-

нених породах Мужівського золото-поліметалевого родовища в Закарпатті [8, 13]. За даними Г. Ковальова [4], прожилкові тонколускуваті агрегати дикіту відшукали серед змінених діабазів в околицях Сімферополя.

Повідомлення про знахідки накриту в Криму й Закарпатті недостатньо обґрунтовані [9].

Саме тому дикіт-накритові агрегати, які ми виявили в юрських флішових відкладах таврійської серії Гірського Криму, є першою достовірною знахідкою накриту на території України, і за отриманими даними можна уточнити умови формування цих мінералів.

Виявлений район поширення дикіт-накритових агрегатів – правий борт струмка Мангуш у ярі Яман на східній околиці с. Прохолодного Бахчисарайського р-ну. Каолінітові прожилки (рис. 1) потужністю до 3 мм розвинені по системі субвертикальних тріщин у пісковиках джидаїрської світи (J_1) (за [2]) у зоні інтенсивних деформацій зсувного типу. Прожилки вповнені м'яким дрібнолускуватим сніжно-білим агрегатом з перламутровим полиском. Місцями агрегати пігментовані гетитом. Вони є найпізнішими серед жильної мінералізації флішоїдної товщі аргіліт-пісковикувального складу і перетинають карбонатно-кварцові синдеформаційні прожилки.

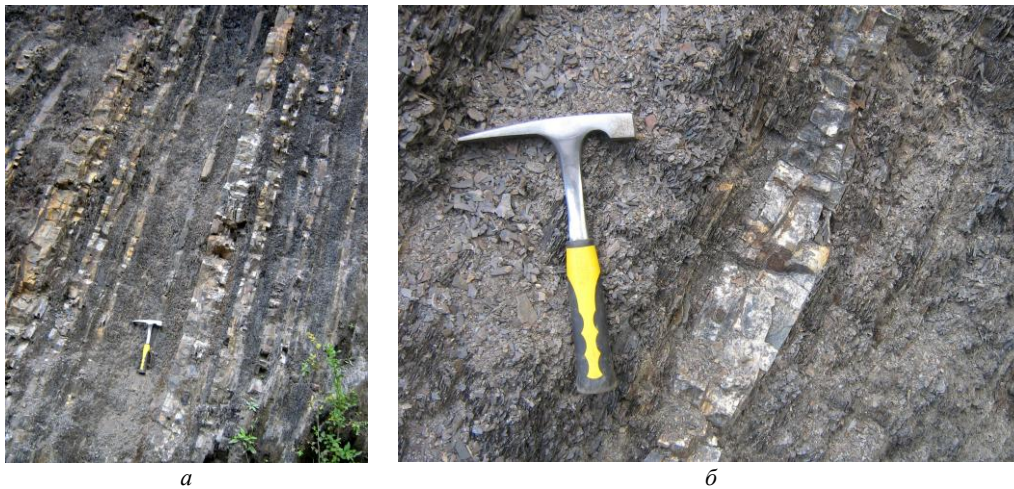


Рис. 1. Загальний вигляд відслонення у ярі Яман на східній околиці с. Прохолодне (а) та власне дикіт-накритові прожилки в пісковиках джидаїрської світи (б).

Діагностику дикіту й накриту у складі щільних дрібнолускуватих агрегатів виконано за результатами рентгенофазового аналізу в міжкафедральній лабораторії рентгеноструктурних досліджень геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка на дифрактометрі ДРОН-3 (аналітик А. Дворянський). Рентгеноструктурні дослідження виконані на дифрактометрі STOE STADIP з лінійним позиційно чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, модифікація Бреґга-Брентано на проходження ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання; зігнутий Ge-монокроматор [111] типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $2\theta - 3,000 \leq 2\theta \leq 120,585$ $^\circ 2\theta$ з кроком $0,015$ $^\circ 2\theta$; крок детектора – $0,480$ $^\circ 2\theta$; час сканування в кроці – 330 с; температура під час знімання – $24,5 \pm 2$ $^\circ\text{C}$; $U - 40$ кВ; $I - 40$ мА). Знімання виконане в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка (оператор П. Демченко). Уточнено кристалічну структуру дикіту й накриту.

Морфологію агрегатів та хімічний склад мінералів вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 в лабораторії науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Локальність рентгенівського енергодисперсного мікроаналізатора ~ 1 мкм, чутливість – 100 ppm, прискорювальна напруга – 20 кВ.

Дикіт і накрит у складі каолінових прожилків діагностовані за характерними рефlekсами: для дикіту – 0,716; 0,445; 0,438; 0,412; 0,358; 0,343; 0,233 нм, для накриту – 0,718; 0,444; 0,438; 0,359; 0,348; 0,306; 0,244; 0,241; 0,194 нм. Ці дані дали підставу вважати, що досліджувані агрегати представлені сумішшю дикіту й накриту.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 2) з'ясовано, що прожилки складені частково ограненими призматичними індивідами каолінітоподібного мінералу завдовжки до 40 мкм уздовж осі *c*. Суттєвих варіацій у розмірі та формі індивідів не виявлено, що не дало змоги візуально розділити дикіт і накрит у взірці. Поперечний переріз індивідів переважно гексагональний, деколи ромбічний (14–18 мкм у поперечнику). Агрегат легко відділяється від поверхні тріщини, що допомогло дослідити його будову на різних рівнях прожилка. Для частини агрегату, яка прилягає до пісковуку, характерна сильна дезорієнтація індивідів, тоді як на відколах з центральної частини прожилка простежено їхню орієнтацію в приблизно одному напрямі. Ці спостереження можуть свідчити про контролювальну роль геометричного відбору в ході формування структури агрегату.

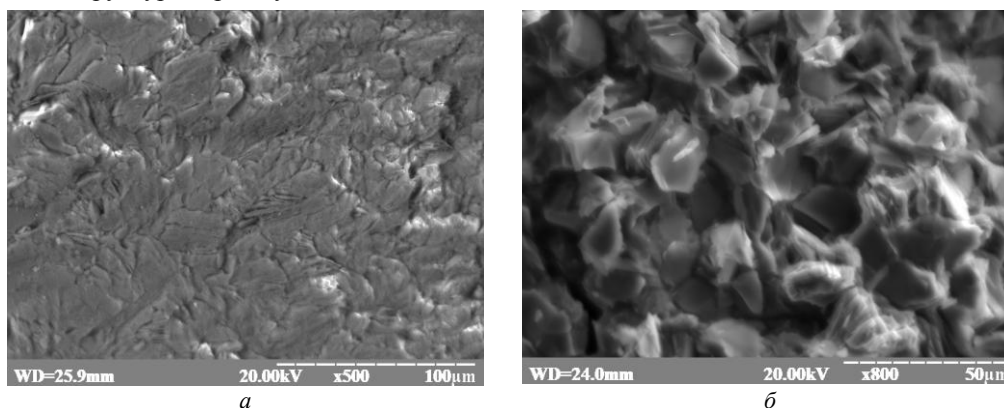


Рис. 2. Внутрішня будова дикіт-накритових агрегатів за результатами

електронно-мікроскопічних досліджень (зображення у відбитих електронах):

a – поверхня дикіт-накритового прожилка з боку стінки тріщини. Видно різну орієнтацію індивідів; *б* – свіжий відкол із центральної частини прожилка, який свідчить про субгексагональний переріз індивідів та їхню близьку орієнтацію.

Дослідження хімічного складу мінералів рентгеноспектральним мікронзондовим методом не виявили відхилень від формульного складу і варіацій у складі фаз.

Визначення співвідношення фаз у складі агрегату й уточнення структури дикіту і накриту виконані повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми FullProf [28] за масивом експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття.

Під час розрахунків як модельні взято структури дикіту [18] і накриту [31]. У ході уточнення кристалічної структури введені поправки на текстурування по (001). Заповнення позицій уточнювали відповідно до мікронзондового аналізу. Теоретичний, експе-

риментальний і різницевий профілі дифрактограми взірця показано на рис. 3. Результати уточнення кристалічної структури дикіту й накриту наведено в табл. 1–3.

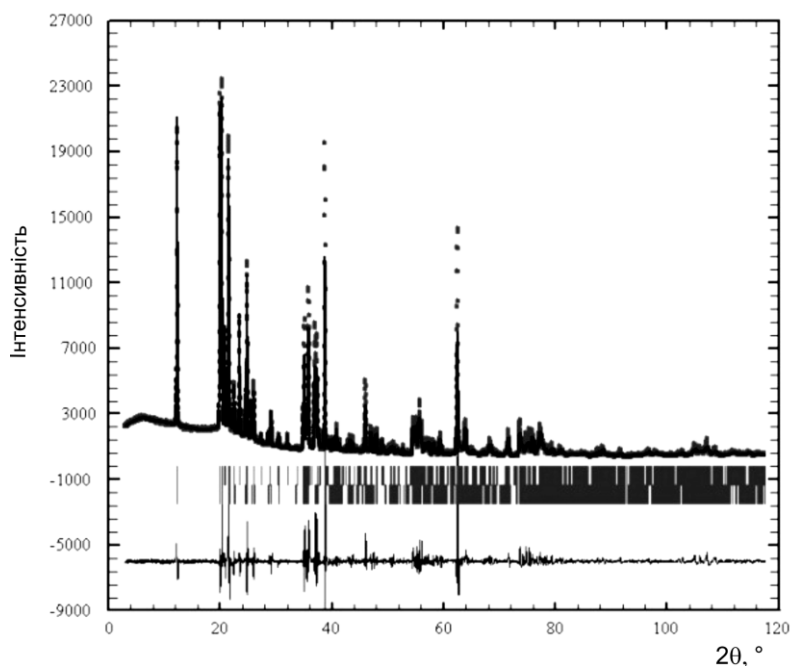


Рис. 3. Теоретичний (суцільна лінія), експериментальний (точки) і різницевий (унизу) профілі дифрактограми взірця.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури дикіту і накриту

Параметри елементарної комірки	Дикіт		Накрит	
	Дані досліджень	[18]	Дані досліджень	[31]
a , нм	0,51494 (3)	0,5161	0,89097 (6)	0,8906
b , нм	0,89311 (5)	0,8960	0,51469 (1)	0,5146
c , нм	1,44172 (9)	1,446	1,5668 (1)	1,5664
β , °	96,931(2)	96,77	113,556 (4)	113,58
V , нм ³	0,65820 (7)	0,66401	0,65863 (7)	0,65794
R_f	9,68		9,01	
R_{wp}	14,2		15,3	

Використовуваний програмний продукт дав змогу виконати кількісний фазовий аналіз. Досліджувана проба містить 54,6 мас. % дикіту і 45,3 мас.% накриту.

Результати уточнення структури дикіту й накриту свідчать про близькість обчислених параметрів структури до модельних. Параметри a , b і c структури дикіту дещо менші порівняно з модельними (див. табл. 1). Проекції структур зображено на рис. 4.

Дослідження, виконані методом рйтвельдівського уточнення структури, дали змогу з'ясувати, що каолінові прожилки в пісковиках із флішової товщі юрського віку складені двома мінеральними фазами – дикітом (54,6 мас. %) і накритом (45,3 мас.%).

Таблиця 2

Параметри атомів у структурі дикіту

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B_i	$G, \%$
Si1	4a	0,00880	0,40100	0,03240	0,564	100
Si2	4a	0,00350	0,07220	0,03150	0,601	97,92
Al1	4a	0,91260	0,25230	0,22330	0,887	100
Al2	4a	0,41840	0,41760	0,22260	0,362	100
O1	4a	0,95600	0,23800	0,98640	0,341	100
O2	4a	0,25500	0,47140	0,98560	0,191	100
O3	4a	0,76400	0,50580	0,99910	1,179	100
O4	4a	0,07900	0,39080	0,14280	0,167	100
O5	4a	0,00300	0,08070	0,14430	0,583	100
O6	4a	0,58500	0,27470	0,14880	1,809	100
O7	4a	0,24300	0,27800	0,28660	0,834	100
O8	4a	0,25300	0,89300	0,28880	0,621	100
O9	4a	0,32300	0,58400	0,28630	0,155	100
H1	4a	0,57000	0,17300	0,15200	2,526	100
H2	4a	0,31000	0,26000	0,34600	2,526	100
H3	4a	0,25000	0,99000	0,30500	2,526	100
H4	4a	0,27000	0,59000	0,34200	2,526	100

Таблиця 3

Параметри атомів у структурі накриту

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B_i	$G, \%$
Al1	4a	0,15520	0,31980	0,21770	1,017	100
Al2	4a	0,49010	0,32450	0,21730	1,217	1
Si1	4a	0,20120	0,47000	0,02770	0,601	97,87
Si2	4a	0,37150	0,98310	0,02700	0,564	100
O1	4a	0,24110	0,74990	-0,00410	0,148	100
O2	4a	0,27230	0,24700	-0,01880	1,007	100
O3	4a	0,00290	0,44170	-0,01930	0,568	100
O4	4a	0,26960	0,43850	0,13850	1,196	100
O5	4a	0,46180	0,01100	0,13810	0,869	100
O6	4a	0,07950	0,01180	0,14320	1,916	100
O7	4a	0,55800	0,63420	0,28380	1,813	100
O8	4a	0,17800	0,62960	0,28250	1,945	100
O9	4a	0,36930	0,20660	0,28260	0,809	100
H1	4a	0,63460	0,45100	0,12770	2,526	100
H2	4a	0,54750	0,67360	0,32790	2,526	100
H3	4a	0,24320	0,60960	0,32960	2,526	100
H4	4a	0,43170	0,13860	0,32280	2,526	100

Зазначимо, що завдяки виконаним дослідженням уперше на території України достовірно визначено накрит.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень можна стверджувати, що структура агрегату формувалася за принципом геометричного відбору. Обидві фази кристалізувалися одночасно з розчину, який виповнював тріщини в пісковіку. Виповнення дикітом і накритом тріщин, як основний варіант їхнього знаходження в осадових породах, зафіксовано авторами [14, 15, 17, 22, 27, 29, 30]. Водночас ці дві фази форму-

ються за підвищеної температури, і їх використовують як індикатори палеотемператури в осадових товщах.

Дикіт може утворюватися під час діагенезу теригенних товщ. Температура переходу каолініт–дикіт, визначена за результатами досліджень керна з товщі пісковиків у Північному морі, становить приблизно 120 °С [19]. Накрит трапляється головню в гідротермальних прожилках, хоча температура його кристалізації змінюється в широких межах – від 75 до 300 °С [15]. Згідно з термодинамічними дослідженнями [25], у цьому температурному інтервалі дикіт і накрит є метастабільними фазами стосовно каолініту, і їхня кристалізація контрольована, передусім, кінетичними чинниками.

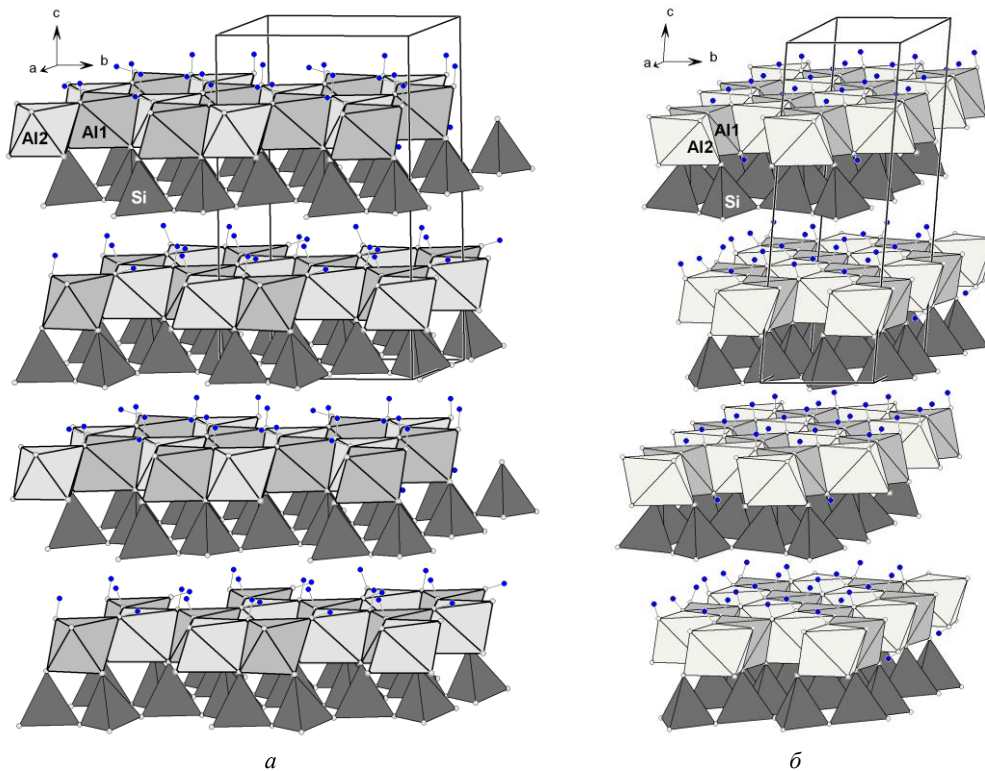


Рис. 4. Структура дикіту (а) і накриту (б).

Експериментально з'ясовано, що шляхом гідротермальної розкристалізації аморфно-метакаоліну формується лише каолініт [20]. Можливим варіантом умов формування дикіту й накриту є пряма кристалізація їх з гідротермального розчину за умов високого перенасичення та значної швидкості росту, що спричиняє одночасну кристалізацію двох фаз. Подібна модель для кристалізації накриту запропонована у [16].

Дикіт-накритові прожилки у нижньоюрських пісковиках є постдеформаційними, і їхнє формування може бути пов'язане з малопотужними гідротермальними системами, ініційованими тепловим впливом середньоюрських гранодіоритових інтрузій типу Первомайського масиву [2].

1. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М., 2007.
2. Геологическая история Бахчисарайского района Крыма / А.М. Никишин, А.С. Алексеев, Е.Ю. Барабошкин, С.Н. Болотов и др. М., 2006.
3. *Жухлистов А.П.* Кристаллическая структура накрита по данным дифракции электронов // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 76–82.
4. *Звягин Б.Б., Щеглов А.Д.* Накрит из флюоритового месторождения Западного Забайкалья и его структурные особенности по данным электронографии // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 1. С. 185–188.
5. *Звягин Б.Б., Соболева С.Р., Федотов А.Ф.* Уточнение структуры накрита методом высоковольтной электронографии // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 3. С. 514–520.
6. *Ковалев Т.А.* Рентгенографическое определение модификации крымского минерала из каолиновой группы – диккита // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 1947. Ч. 76. № 4. С. 229–238.
7. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М., 1971.
8. *Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.К., Малыгина О.А.* Минералогия Закарпатья. Львов, 1966.
9. *Логвиненко Н.В., Франк-Каменецкий В.А.* О дикките // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 5. С. 1186–1189.
10. Минералы Украины. Краткий справочник / Отв. ред. Н.П. Щербак. Киев, 1990.
11. *Наковник Н.И.* О накрите и прочих каолиновых минералах СССР // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 1941. Ч. 70. № 1. С. 51–64.
12. *Семенов Е.И.* Систематика минералов. М., 1991.
13. *Фишкин М.Ю.* Дикцит из вторичных кварцитов Береговского холмогорья Закарпатской области // Минерал. сб. 1963. № 17. С. 214–220.
14. *Ben Haj A., Ben Brahim J., Ben Ayed N., Ben Rhaïem H.* Presence de nacrite sur d'anciens gisements de Pb-Zn du nord Tunisien // Clay Minerals. 1996. Vol. 31. P. 127–130.
15. *Buatier M.D., Potdevin J., Lopez M., Petit S.* Occurrence of nacrite in the Lodeve Permian basin (France) // Eur. J. of Mineral. 1996. Vol. 8. P. 847–852.
16. *Buatier M.D., Deneele D., Dubois M.* et al. Nacrite in the Lodève Permian Basin: a TEM and fluid-inclusion study // Eur. J. of Mineral. 2000. Vol. 12. P. 329–340.
17. *Chang Oh Choo, Soo Jin Kim.* Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, South-Eastern Korea // Clays and Clay Minerals. 2004. Vol. 52. P. 749–751.
18. *Dera, P., Prewitt C.T., Japel S.* et al. Pressure-controlled polytypism in hydrous layered materials // Amer. Mineral. 2003. Vol. 88. P. 1428–1435/
19. *Erhenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.* et al. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf // Clay Minerals. 1993. Vol. 28. P. 325–352.
20. *Fialips C.-I., Petit S., Decarreau A.* Hydrothermal formation of kaolinite from various metakaolins // Clay Minerals. 2000. Vol. 35. P. 559–572.
21. *Giese R.F.* Kaolin minerals; structures and stabilities // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 1988. Vol. 19. P. 29–66.
22. *Goetaere E.* Dickite and nacrite from the Liege Coal Basin (Belgian Coal Measures Group, Westphalian, Upper Carboniferous) // Geologica Belgica. 2004. Vol. 7. N 3–4.

23. *Gruner J.W.* The crystal structure of nacrite and a comparison of certain optical properties of the kaolin group with its structures // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1933. Bd. 5. S. 345–354.
24. *Hendricks S.B.* The crystal structure of nacrite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the polymorphism of the kaolin minerals // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1939. Bd. 100. S. 509–518.
25. *Ligny D., Navrotsky A.* Energetics of kaolin polymorphs // *Amer. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 506–516.
26. *Murray H.H.* Kaolin minerals; their genesis and occurrences // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1988. Vol. 19. P. 67–89.
27. *Pei Yuan Chen, Ming Kuang Wang, Deng Shiu Yang.* Mineralogy of dickite and nacrite from Northern Taiwan // *Clays and Clay Minerals*. 2001. Vol. 49. P. 586–595.
28. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF SUITE, LLB Sacley and LCSIM Rennes. France, 2003.
29. *Ruiz Cruz M.D.* Dickite, nacrite and possible dickite/nacrite mixed-layers from the Betic Cordilleras (Spain) // *Clays and Clay Minerals*. 1996. Vol. 44. P. 357–369.
30. *Shen Z.Y., Wilson M.J., Fraser A.R., Pearson M.J.* Nacritic clay associated with the Jiangshan-Shaoxing deep fault in Zhejiang Province, China // *Clays and Clay Minerals*. 1994. Vol. 42. P. 576–581.
31. *Zheng H., Bailey S.W.* Refinement of the nacrite structure locality: Red Mountain near Silverton, Colorado, USA // *Clays and Clay Minerals*. 1994. Vol. 42. P. 46–52.

DICKITE AND NACRITE FROM CRIMEA FLYSCH FORMATION

O. Azarska, L. Skakun, P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Results of investigation of dickite and nacrite aggregates from low-temperature hydrothermal veinlets in Crimea Flysch formation have been described. Nacrite have been discovered for a fact for the first time in Ukraine. The structure of nacrite and dickite has been specified by Rietveld refinement method, and quantitative composition of mineral aggregate has been determined. Dickite and nacrite aggregates were formed in the opened cracks in sandstones by rapid crystallization from hydrothermal solutions under high oversaturated conditions.

Key words: dickite, nacrite, crystalline structure, hydrothermal veinlets, Flysch formation, Crimea.

ДИКИТ И НАКРИТ ИЗ ФЛИШЕВОЙ ФОРМАЦИИ КРЫМА**О. Азарская, Л. Скакун, П. Билонижка**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Изложены результаты исследований агрегатов диккита и накрита из низкотемпературных гидротермальных прожилков во флишевой формации Крыма. Впервые на территории Украины достоверно диагностирован накрит. Методом Ритвельда уточнены структуры диккита и накрита, определен количественный состав минерального агрегата. Диккит-накритовые агрегаты формировались в открытых трещинах в песчаниках путем быстрой кристаллизации из гидротермальных растворов в условиях высокого пересыщения.

Ключевые слова: диккит, накрит, кристаллическая структура, гидротермальные прожилки, флишевая формация, Крым.

Стаття надійшла до редколегії 25.10.2010

Прийнята до друку 09.11.2010