

УДК 549.651.12 (470.31)

АУТИГЕННЫЙ КАЛИЕВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ ИЗ ИЗВЕСТНЯКОВ ВЕРХНЕГО КАРБОНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Ю.В. Яшунский¹, И.А. Новиков², Б.Б. Шкурский³,
С.В. Гришин⁴, Г.К. Кривоконева⁵, В.Т. Дубинчук⁵

¹ ООО «Минерал-Инфо», Москва

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

⁴ Геологический институт РАН, Москва

⁵ Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Поступила в редакцию 10.11.16

В статье приводится описание аутигенного калиевого полевого шпата (КПШ) из известняков верхнего карбона, вскрытых в Гжельском и Русавкинском карьерах в Московской области. Бесцветные, водянопрозрачные зерна КПШ со средним размером 0,1–0,2 мм имеют зональное строение. Центральные части зерен сложены обломочным (аллотигенным) К-Na полевым шпатом, обладающим отчетливой катодной люминесценцией и содержащим включения апатита, циркона, барита и стронциевого барита. Внешняя аутигенная кайма, составляющая в среднем до 30–50% объема зерен и сложенная санидином, не содержит включений, не обладает люминесценцией и достраивает зерна вплоть до идиоморфных кристаллических форм, обладающих отчетливой триклинной морфологией. Для полевых шпатов обеих зон приведены результаты микрозондовых определений химического состава, для аутигенной генерации определены параметры элементарной ячейки и показатели Al/Si упорядоченности.

Ключевые слова: аутигенный калиевый полевой шпат, Московская синеклиза, верхний карбон.

Yashunsky Yu.V., Novikov I.A., Shkurskii B.B., Grishin S.V., Krivokoneva G.K., Dubinchuk V.T. Authigenic potassium feldspar from Upper Carboniferous limestone of Moscow Region. Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological Series. 2016. Volume 91, part 6. P. 49–61.

The article describes authigenic potassium feldspar (PF) from Upper Carboniferous limestone, outcropped in the Gzhel and Rusavkino quarries in the Moscow Region. Colorless, transparent PF grains with an average size of 0,1–0,2 mm are of zonal structure. The cores of the grains are composed of allothigenic (detrital) K–Na feldspar which shows distinct cathodoluminescence and contains inclusions of apatite, zircon, barium sulfate, and strontium barium sulfate. The outer authigenic fringe, accounting on the average for up to 30–50% of grain volume and composed of sanidine, contains no inclusions and shows no luminescence; it adds on the grains up to idiomorphic crystal forms with distinct triclinic morphology. The results of microprobe analyses of feldspar chemistry in both zones are given, and unit cell parameters and the characteristics of Al/Si ordering are determined.

Key words: authigenic potassium feldspar, Moscow syncline, Upper Carboniferous.

Введение

Аутигенные калиевые полевые шпаты (КПШ) в осадочных карбонатных породах — известняках и доломитах — известны в отложениях различной фациальной принадлежности и в широком возрастном диапазоне — от верхнего протерозоя до кайнозоя включительно на всех континентах (Муравьев, 1964; Пустовалов, 1956; Hagen et al., 2001; Hearn, Sutter, 1985; Kastner, 1971; Kastner, Siever, 1979; Leitner, 2015; Spoetl et al., 1996, 1998).

Одним из наиболее ярких примеров массового развития аутигенных КПШ в России является соляная толща кунгурской галогенной формации в пределах Верхнекамского месторождения калийных солей в Пермском крае. Силикатная часть нерас-

творимых остатков мергелей и известковых доломитов на 50–60% состоит из мелких (1–10 мкм) идиоморфных кристаллов моноклинных КПШ. По параметрам элементарных ячеек и показателям Al/Si упорядоченности в структурно неэквивалентных тетраэдрических позициях эти алюмосиликаты занимают промежуточное положение между ортоклазом и санидином (Иванов, 2005; Поликарпов и др., 1979).

В ближайшем Подмоскowie аутигенный КПШ впервые был найден в начале прошлого века М.Ф. Гранжином (Grandjean, 1910) в образцах известняков из ныне не существующего Мячковского карьера. По его определению, микроскопические (3–25 мкм) кристаллы микроклина, сдвойникованные по карлсбадскому закону, обнаружены в из-

вестняках зоны *Fusulina cylindrica*, что, по современной номенклатуре, соответствует песковской свите мячковского подъяруса московского яруса среднего карбона (Махлина и др., 2001).

Объекты исследований

Аутигенный калиевый полевой шпат был обнаружен в известняках верхнего карбона в двух в настоящее время заброшенных карьерах, находящихся в Московской области – Гжельском известковом (Раменский район) и Русавкинском (городской округ Балашиха) (рис. 1). Оба объекта, расстояние между которыми составляет 25,5 км, расположены на южном крыле Московской синеклизы в стратотипической местности гжельского яруса верхнего карбона, установленного здесь С.Н. Никитиным в 1890 г. (Никитин, 1890).



Рис. 1. Расположение изученных разрезов верхнего карбона в Московской области

Согласно недавно предложенной А.С. Алексеевым с соавторами (Алексеев и др., 2015) схеме расчленения пограничных отложений касимовского и гжельского ярусов на южном крыле Московской синеклизы, в двух изученных карьерах вскрыты отложения выюнkinской и новомилетской свит касимовского яруса, перекрытых кошеровской и шелковской свитами гжельского яруса (рис. 2), если нижняя граница последнего будет принята на уровне первого появления конодонтов *Idiognathodus simulator* (Ellison). Эти подразделения сложены доломитами, глинистыми доломитами, известняками, пестроцветными мергелями и глинами.

Доломиты кошеровской свиты гжельского яруса залегают трансгрессивно на известняках новомилетской свиты касимовского яруса, местами срезая значительную их часть. Этот уровень маркируется

линзами и прослоями базальных известняковых конгломератов с доломитовой и известняковой галькой.

Методы исследований

В Русавкинском карьере, в западной нерекультивированной его части, по одному пересечению было проведено бороздовое опробование без пропусков с шагом 0,15–0,3 м и с весом проб 2–4 кг всех вскрытых отложений верхнего карбона мощностью 7,5 м. Там же, еще по четырем пересечениям (детальные разрезы I, II, III и IV, рис. 3), расстояние между которыми составило соответственно 5,

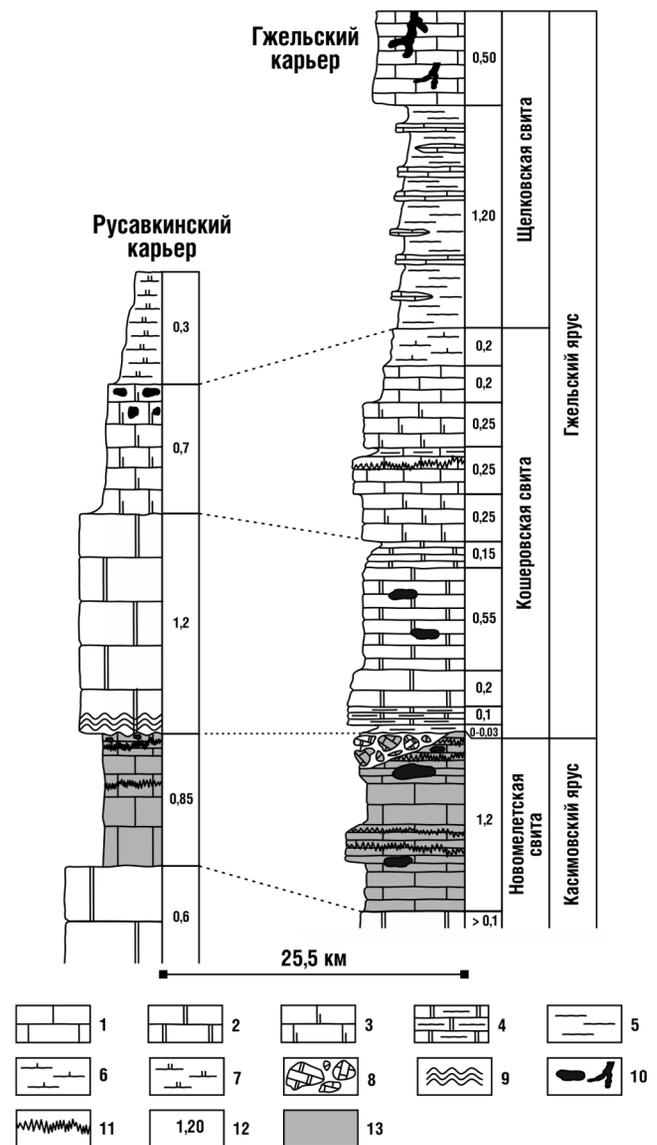


Рис. 2. Сводные разрезы верхнего карбона в Русавкинском и Гжельском карьерах. В разрезе Русавкинского карьера не показано 3,5 м нижележащих отложений касимовского яруса: 1 – известняки; 2 – доломиты; 3 – известняки доломитизированные; 4 – доломиты глинистые; 5 – глины известковистые; 6 – глины доломитистые; 7 – конгломераты с известняковой и доломитовой галькой; 8 – строматолиты; 9 – кремневые конкреции; 10 – стилолитовые швы; 11 – мощности слоев в метрах; 12 – интервалы с аутигенными КПШ

40 и 3 м, с такой же детальностью пробы были отобраны только из пласта известняков. В северной части Гжелского карьера по одному пересечению (детальный разрез V, рис. 3) опробование было выполнено только по известнякам новомилетской свиты, остальная часть разреза была изучена фрагментарно.

Для всех аналитических определений мономинеральные фракции калиевого полевого шпата выделялись путем ручного отбора зерен из нерастворимых остатков пород. Для анализа распределения КПШ по всем опробованным разрезам, а также для определения размеров зерен пробы известняков и доломитов растворялись в 10%-ном водном растворе уксусной кислоты при комнатной температуре. Для рентгенофазового и микрозондового анализа нерастворимые остатки были получены растворением известняков в 10%-ном водном растворе трилона-Б при комнатной температуре.

Помимо КПШ и аутигенных форм кремнезема (кварца и халцедона), часто образующих фитоморфозы по органическому детриту, в нерастворимом остатке всех пород присутствуют зерна обломочного кварца различной степени окатанности,

микроконкреции глауконита и единичные зерна минералов тяжелой фракции – ильменита, граната и рутила.

Химический состав. Количественный химический состав КПШ изучался в напыленных углеродом полированных препаратах на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония). Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 сек. Анализ проводился по стандартной силикатной программе на 11 элементов: Si, Na, Fe, K, Ni, Al, Mg, Mn, Ca, Cr, Ti. Для всех элементов использовались аналитические линии K α -серии. Кристаллы-анализаторы: для Si, Na, Al, Mg, Ti – TAP, для Mn, Cr, Fe, Ni – LIF, для Ca, K – PETH. Используемые стандарты: на Si, K – санидин, на Na – жадеит, на Fe – алмадин, на Al, Ca – анортит, на Mg – оливин, на Mn – спессаргин, на Ni – NiO, на Cr – хромит, на Ti – сфен. Дополнительно были оценены содержания Ba и Sr. Использовались аналитические линии K α -серии, кристалл-анализатор PETH для Ba (стандарт – барит), кристалл-анализатор PETJ для Sr (стандарт –

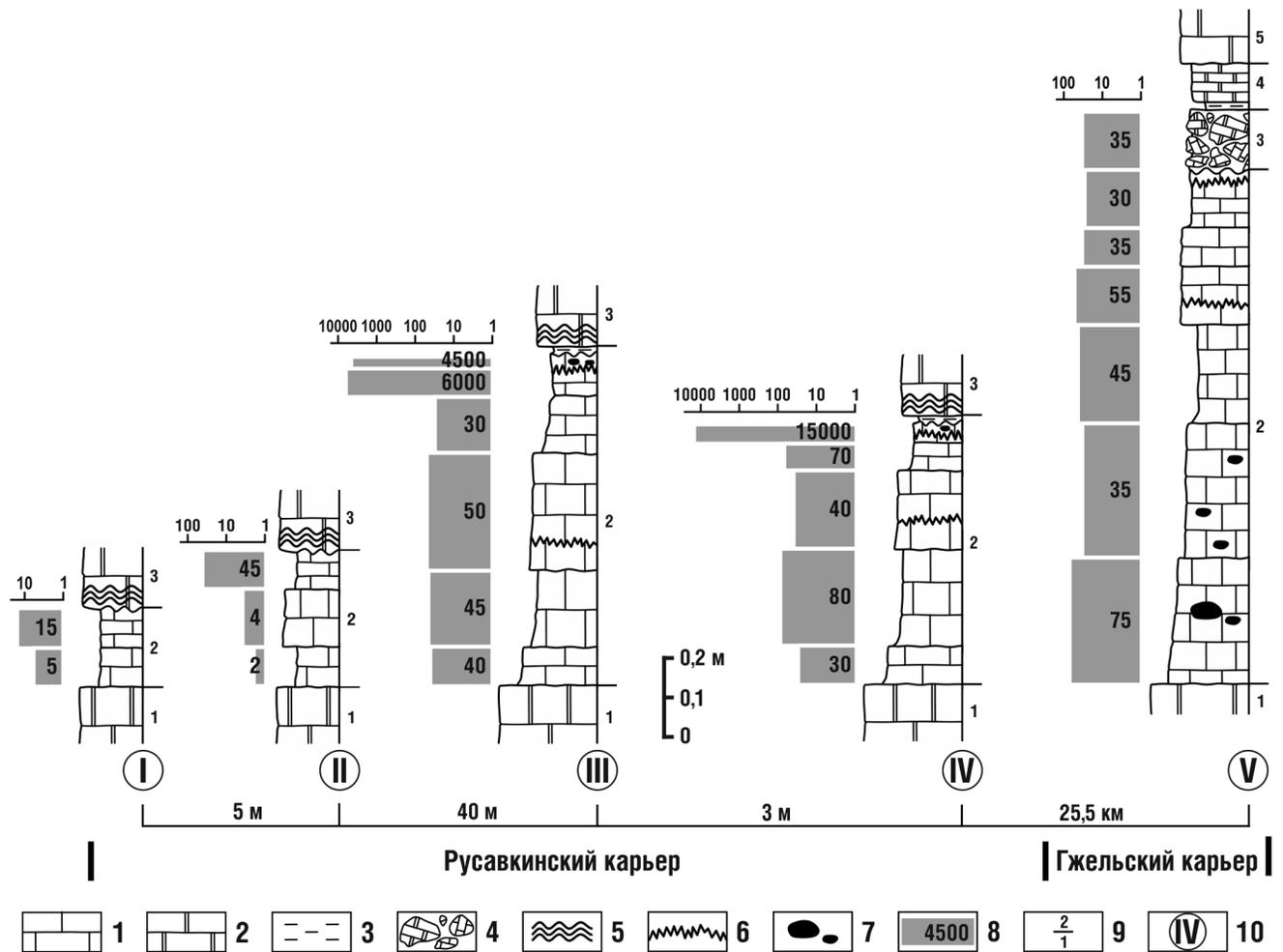


Рис. 3. Распределение КПШ в известняках новомилетской свиты касимовского яруса:

1 – известняки; 2 – доломиты; 3 – глины; 4 – конгломераты с известняковой и доломитовой галькой; 5 – строматолиты; 6 – стилолитовые поверхности; 7 – кремневые конкреции; 8 – количество зерен КПШ в 1 кг породы; 9 – номера слоев; 10 – номера детально опробованных интервалов разреза

целестин). Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF-коррекции с использованием программы фирмы JEOL. Для предварительного качественного анализа использовался энергодисперсионный спектрометр (ЭДС).

Полуколичественные определения состава в режиме сканирования по микропрофилям выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO LS10 (Zeiss, Германия), с установленным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром для элементного микроанализа Oxford X-Max50 (Oxford, Соединенное Королевство). Съемка микропрофилей производилась в условиях низкого вакуума (70 Па) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на пробе 500 нА и экспозиции 12 сек/точка.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические измерения выделенной полевошпатовой фракции выполнены на автоматическом рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) с использованием рентгеновской трубки с Си-антикатодом и графитового монохроматора. Режим работы трубки: $V = 50 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$. Запись дифракционных спектров производилась в непрерывном режиме с шагом $0,02^\circ 2\theta$ и временем счета импульсов 4 сек в диапазоне $10\text{--}70^\circ 2\theta$. Образцы для измерения готовились путем нанесения исследуемого порошка на поверхность монокристаллической кремниевой пластины диаметром 28 мм. Образец во время съемки вращался со скоростью 60 оборотов/мин. Угловое положение дифракционных линий уточнялось по дифрактограмме смеси исследуемого порошка с порошком кремниевого стандарта.

Первичная обработка дифракционных спектров, включая операцию фитинга, их расшифровка на основе базы данных PDF-2 ICDD (Powder Diffraction File, 2001), вычисление параметров элементарной ячейки полевого шпата осуществлялись с помощью программы High Score (PANalytical).

Катодная люминесценция. Регистрация цветного оптического паттерна катодолюминесценции КПШ производилась на микроанализаторе Camesa MS-46 (Франция), дополнительно оборудованном оптическим детектором на базе камеры высокого разрешения «Видеоскан-285» (НПО «Видеоскан», Россия). Регистрация паттерна осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 20 нА, в режиме раstra, время экспозиции составляло 239,7 сек.

Описание детальных разрезов

В Русавкинском карьере все детально опробованные разрезы имеют практически одинаковое строение и литологический состав. Описание выполнено снизу вверх (рис. 3).

Новомилетская свита

Слой 1. Доломиты светло-бежевые, светло-коричневые, тонкозернистые, плотные с занозистым изломом, кавернозные. Породы сложены тонко-

кристаллическим (0,02–0,1 мм) доломитом с пылеватыми гидроксидами железа по зонам роста ромбоэдрических кристаллов.

Слой 2. Известняки белые, средне- и тонкозернистые, в кровле микрозернистые афанитовые, плотные, массивные, содержат мелкий детрит скелетов иглокожих и брахиопод, частично замещенный халцедоном и кварцем. В афанитовых известняках располагаются стилолитовые поверхности с высотой призматических элементов до 0,5–1 см и мелкие кремневые конкреции. В основании слоя известняки крупнозернистые, криноидные. На контакте со слоем 1 местами отмечается тонкий (0,5–1 см) прослой зеленовато-серых пластичных глин. В результате размыва мощность известняков в пределах доступной в настоящее время для наблюдений части карьера, составляющей около 60 м, изменяется от одного метра до полного исчезновения. Между разрезами II и III в кровле слоя располагаются карманы в виде плавных углублений до 0,3–0,5 м и протяженностью 1,5–2 м, выполненные мелкообломочными конгломератами со слабо окатанными обломками подстилающих известняков (0,5–5 см) и базальным доломитовым цементом.

Кошеровская свита

Слой 3. Доломиты светло-коричневые, коричневые, мелкозернистые, плотные, кавернозные, с многочисленными ядрами и отпечатками раковин брахиопод, пеллеципод, гастропод и включениями агрегатов халцедона и кристаллического кварца. Породы сложены мелкокристаллическим (0,05–0,1 мм) доломитом с пылеватыми гидроксидами железа по зонам роста и в центральных частях ромбоэдрических кристаллов. Во всех разрезах первые 20 см базальной части слоя содержат строматолитоподобные микробиальные тонкослоистые карбонатные постройки (рис. 4). Мощность 1,2 м.

В Гжельском карьере строение разреза в целом совпадает с таковым для этого же уровня в Русавкинском карьере.

Новомилетская свита

Слой 1. Доломиты коричневатого-серые тонкозернистые, слабо глинистые. Видимая мощность 0,1 м.

Слой 2. Известняки белые, массивные, плотные, в кровле (последние 20 см) микрозернистые афанитовые, ниже тонкозернистые, в средней части слоя среднезернистые с мелким детритом скелетов иглокожих и брахиопод, частично замещенным халцедоном и кварцем. В кровле и в средней части присутствуют многочисленные стилолитовые поверхности. На разных уровнях встречается большое количество сферических кремневых конкреций, достигающих диаметра 10–30 см в основании слоя. Мощность 1,0–1,2 м.

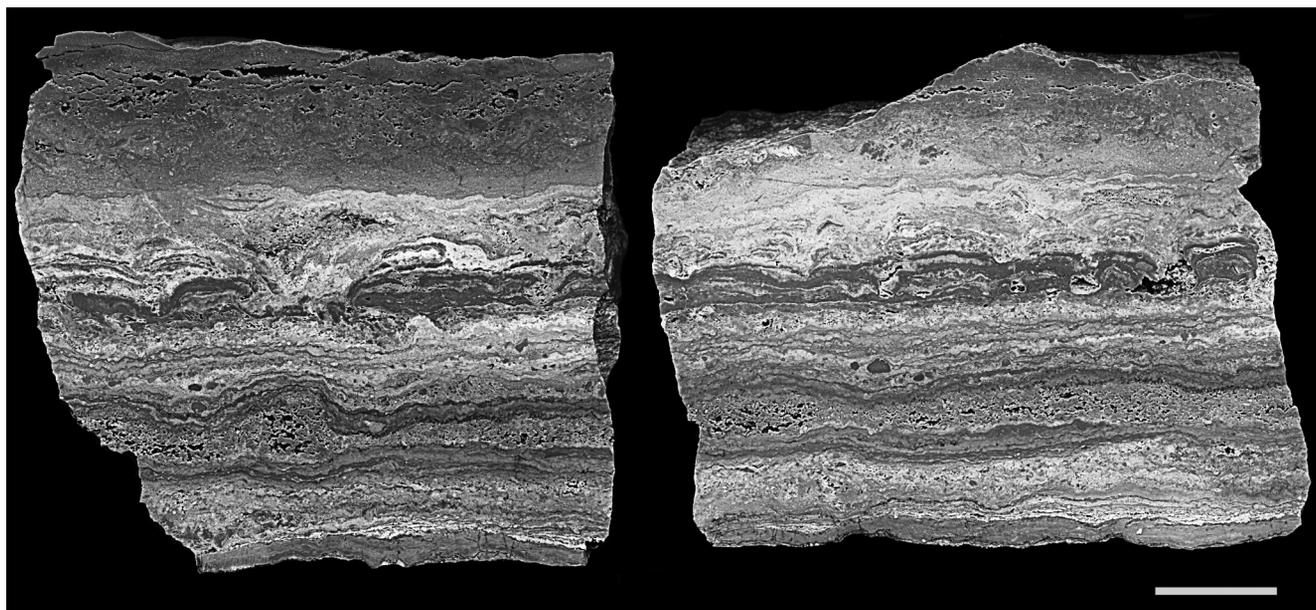


Рис. 4. Строматолитовые (микробиальные) постройки в подошве доломитов слоя 3, Русавкино. Длина масштабной линейки 1 см

Кошеровская свита

Слой 3. Конгломераты, местами заполняющие в кровле известняков карманы глубиной до 0,5 м и протяженностью до 3 м, заполненные обломками (до 10–15 см) подстилающих известняков и тонкозернистых глинистых доломитов. Цемент конгломератов контактный кальцитовый мелкокристаллический, реже базальный мелкозернистый доломитовый. Во множестве слабо окатанных обломков известняков встречены фрагменты стилолитовых поверхностей, идентичных по морфологии этим текстурам в подстилающих известняках. Это свидетельствует о том, что образование текстур растворения происходило в массиве пород до их размыва. Поскольку для формирования стилолитов требуется существенное литостатическое давление, можно предположить, что перед разрывом мощность перекрывающих отложений в этом месте составляла не менее нескольких десятков метров, а, возможно, и больше (Яшунский, Давыдов, 2009).

Слой 4. На сглаженной и слабоволнистой поверхности известняков местами залегает маломощный прослой зеленовато-серых и красноватых в различной степени доломитистых глин (0–0,03 м) с гнездами крупнокристаллического кварца и кальцита. Выше глины переходят в коричневые тонкозернистые глинистые доломиты. Мощность 0,1–0,2 м.

Слой 5. Доломиты коричневые, светло-коричневые, среднезернистые, плотные, кавернозные, с многочисленными ядрами и отпечатками раковин брахиопод, пеллеципод, гастропод. Мощность 0,2 м.

Распределение КППШ в детальных разрезах

В Гжельском и Русавкинском карьерах аутигенный калиевый полевой шпат установлен исключительно в белых известняках новомилетской свиты

касимовского яруса — в подстилающих и перекрывающих отложениях, изученных столь же детально, он отсутствует.

В Русавкинском карьере максимальные концентрации КППШ, достигающие тысяч и десятков тысяч зерен на килограмм породы, приурочены к первым 10–15 сантиметрам мелкозернистых и афанитовых известняков, слагающих кровлю слоя 2 в детальных разрезах III и IV, где этот слой имеет максимальную мощность в пределах карьера (рис. 3). Преобладающее большинство зерен имеет размер 0,1–0,2 мм, незначительная их часть — 0,2–0,4 мм. Вниз по разрезу слоя содержание КППШ резко падает до десятков, а затем до единиц зерен на килограмм породы, их средний размер уменьшается до 0,05–0,1 мм, исчезают относительно крупные зерна размером 0,2–0,4 мм.

В Гжельском карьере (детальный разрез V, рис. 3) содержание КППШ по всей мощности известняков не превышает десятков зерен на килограмм породы, а средний размер зерен составляет 0,05–0,1 мм. Аутигенные КППШ установлены также в известняковой гальке конгломератов слоя 3.

Морфология и внутреннее строение зерен КППШ

По данным морфометрического анализа зерен (более 1000) из верхней части известняков (слой 2) Русавкинского карьера, их средний размер составляет 0,15 мм, преимущественно — 0,05–0,25 мм, и лишь незначительная их часть достигает 0,3–0,4 мм. Под бинокулярным микроскопом зерна КППШ бесцветные, водянопрозрачные, но в центральных частях практически всех зерен размером 0,1–0,4 мм наблюдается замутнение, отсутствующее в более мелких зернах размером 0,05–0,1 мм.

Все без исключения зерна обладают резко идиоморфными очертаниями (рис. 5). Описание их мор-

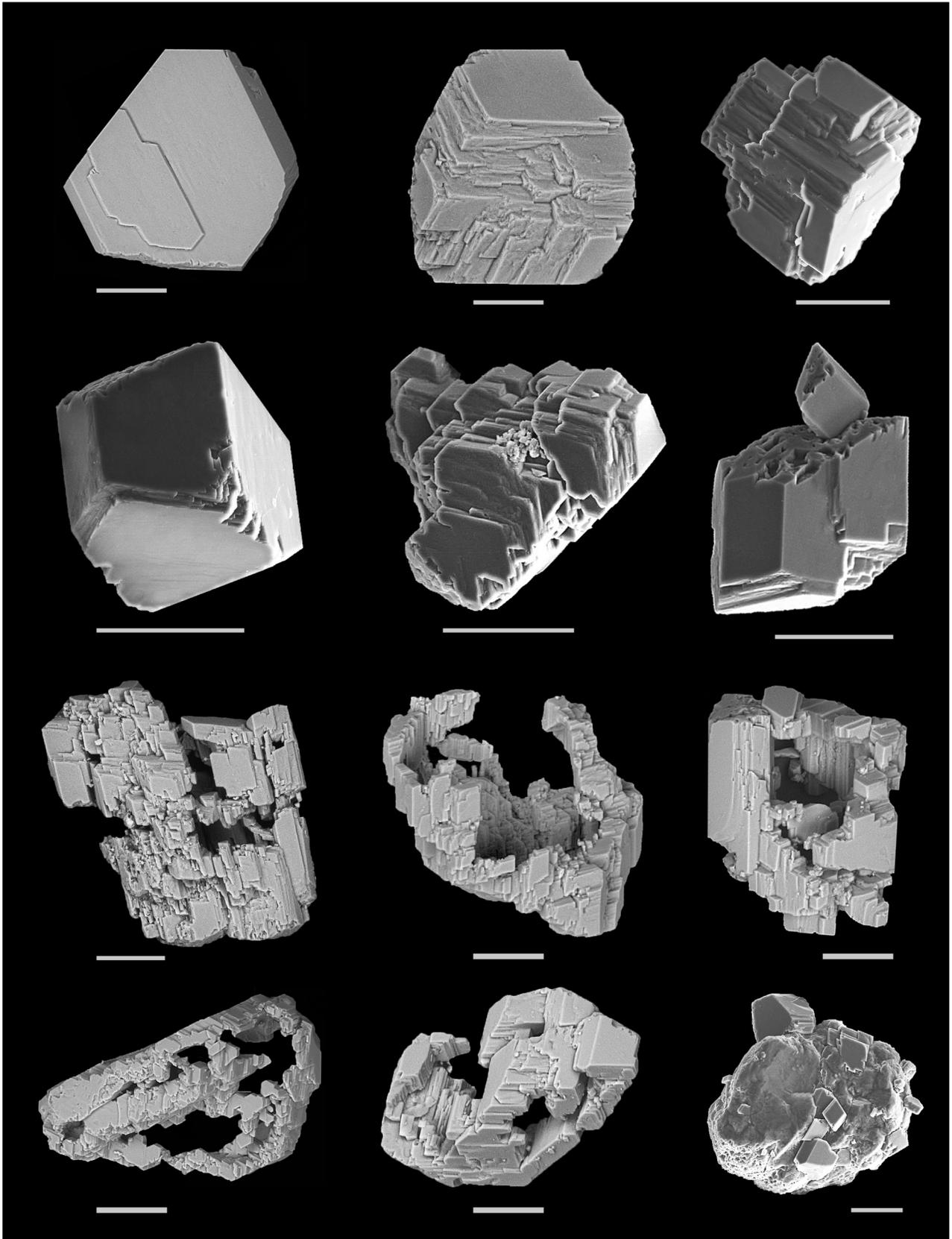


Рис. 5. Морфология зерен КПШ. РЭМ. Длина масштабной линейки 0,05 мм

фологии приводится в предположении о моноклинной макросимметрии, при том что степени развития граней, относимых к одной простой форме, в большинстве случаев резко различны, так что реальная кристалломорфология индивидов в целом

оказывается триклинной. По облику зерна варьируют от субизометричных до короткостолбчатых, вытянутых в направлении третьей оси, реже — первой, в последнем случае кристаллы имеют псевдотетрагональное поперечное сечение. Боль-

шинство зерен не являются выпуклыми: имеются, в частности, и псевдоскелетные целлюлярные (ячеистые или оболочечные) формы. Гранный рельеф зерен варьирует от практически идеального до ступенчато-черепитчатого и мозаично-многовершинного, но без заметного углового рассогласования. В огранении зерен всех обликов участвует ограниченное число простых форм: второй и третий пинакоиды $\{010\}$ и $\{001\}$, в меньшей степени – пинакоид $\{10\bar{1}\}$; всегда присутствует призма $\{110\}$.

В прозрачных шлифах и в полированных препаратах на изображениях в обратно рассеянных электронах отчетливо фиксируется зональное строение зерен (рис. 6). Их центральные части (ядра), имеющие неправильную угловатую форму, иногда с локально сглаженными очертаниями, окружены каймами, формирующими внешний облик зерен. Слабовыраженная зональность ядер срезается их внешними границами. Границы ядер и кайм во всех случаях чрезвычайно резкие, объемные доли этих двух частей зерен составляют в среднем около 30–50%. В наиболее мелких зернах (0,05–0,1 мм) ядра отсутствуют.

Каймы в пределах каждого зерна имеют крайне непостоянную ширину, варьирующую в широких пределах, но они всегда достраивают достаточно произвольные по облику ядра до почти идеально оформленных кристаллических форм. Ядра зерен, как правило, микрокавернозны, что обуславливает их замутненность, и содержат микровключения (0,001–0,01 мм) апатита, циркона, барита и стронциевого барита (рис. 6).

Химический состав

Ядра и каймы зерен КПШ обладают различным составом. Для ядер характерен большой статистический разброс содержаний в первую очередь второстепенных элементов (Ca, Ba, Fe) и элементов-примесей, что, вероятно, связано с присутствием в них механических включений инородных фаз. В отличие от кайм эти части зерен характеризуются большими содержаниями Na, Fe, Ba, а также примесями Ca и Sr.

Нормальный характер статистического распределения главных элементов в ядрах и каймах зерен

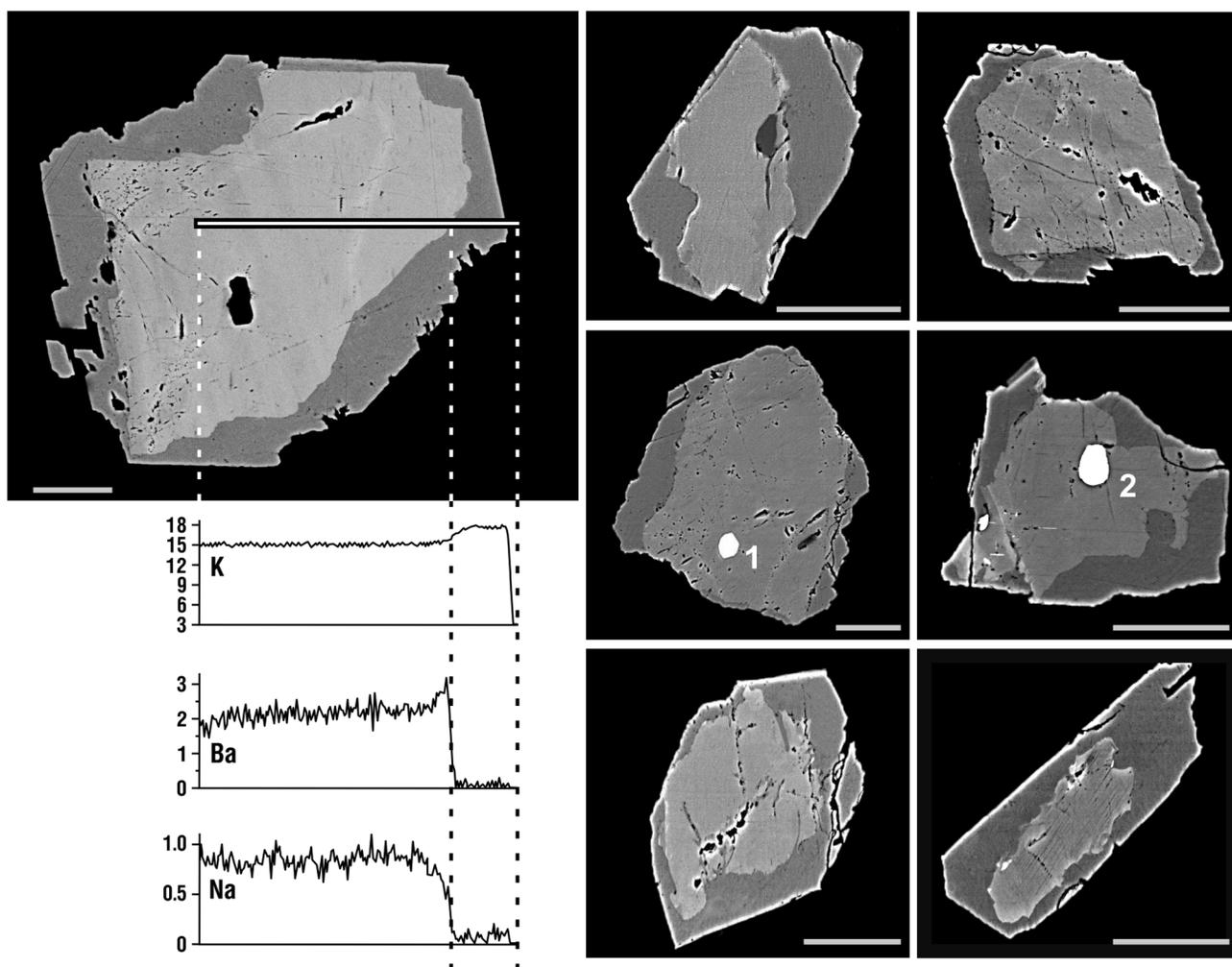
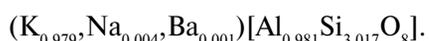


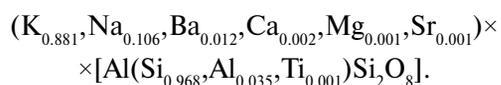
Рис. 6. Внутреннее строение зерен КПШ и распределение K, Ba и Na (полуколичественные данные, мас.%) по микропрофилю через кайму и ядро одного из зерен. Полированный препарат, изображения в обратно рассеянных электронах, РЭМ. Цифрами отмечены включения: 1 – апатита, 2 – циркона. Длина масштабной линейки 0,05 мм

КПШ позволяет описать их состав средними значениями (табл. 1).

Формула усредненного состава, рассчитанная методом нормирования баланса заряда по кислороду, для кайм близка к идеальной санидину:



Ядра отличаются более сложным составом и менее стехиометричны:



Рентгеновские данные. Проведенное рентгенографическое исследование показало, что в составе выделенной полевошпатовой фракции доминирует моноклинный КПШ с параметрами элементарной ячейки, равными: $a = 8,591 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $b = 13,000 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 7,1915 \pm 0,0015 \text{ \AA}$, $\beta = 116,01 \pm 0,01^\circ$, $V = 721,83 \text{ \AA}^3$.

Рентгеновский дифракционный спектр КПШ фактически идентичен дифракционному спектру ортоклаза из рудника Бенсон, Стар-Лейк (США), приведенному в файле 01-086-0438 базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File, 2001). Оцененное структурное состояние КПШ по методу Стюарта–

Таблица 1

Химический состав (вес. %) кайм и ядер зерен калиевых полевых шпатов

	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	CaO	SrO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	Сумма
Каймы												
1	16,75	0,03	18,75	67,48	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	103,08
2	16,89	0,06	17,56	63,35	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	97,90
3	16,44	0,05	18,06	66,23	0,02	0,00	0,01	0,06	0,01	0,01	0,00	100,89
4	16,60	0,15	18,78	66,91	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	102,53
5	16,83	0,06	17,65	63,50	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	98,10
6	16,33	0,11	17,84	65,93	0,08	0,00	0,01	0,06	0,02	0,01	0,00	100,39
7	16,77	0,01	18,93	66,97	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	102,75
8	16,93	0,07	17,76	63,35	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	98,13
9	16,45	0,06	17,84	66,46	0,03	0,00	0,01	0,05	0,01	0,01	0,00	100,92
10	16,50	0,14	18,91	66,62	0,06	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	102,27
11	16,80	0,07	17,67	62,98	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	97,58
Среднее	16,66	0,07	18,16	65,43	0,04	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	
Ядра												
1	15,00	1,19	19,25	64,45	0,39	0,02	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00	100,38
2	14,48	1,50	18,92	64,40	0,98	0,03	0,08	0,03	0,01	0,04	0,00	100,47
3	11,35	3,68	19,00	66,43	0,09	0,17	0,02	0,08	0,01	0,02	0,00	100,85
4	14,76	1,28	19,07	63,53	0,74	0,07	0,05	0,27	0,02	0,05	0,00	99,84
5	15,69	0,76	19,01	65,23	0,45	0,02	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	101,22
6	16,08	1,98	19,03	63,64	0,49	0,06	0,04	0,01	0,01	0,02	0,00	101,36
7	15,73	2,31	18,67	63,96	0,97	0,04	0,09	0,03	0,00	0,04	0,00	101,84
8	12,43	3,76	18,80	66,27	0,26	0,23	0,03	0,08	0,00	0,02	0,00	101,88
9	15,98	1,83	18,87	62,72	0,65	0,07	0,05	0,03	0,01	0,06	0,00	100,27
10	15,92	1,55	18,82	64,57	0,60	0,05	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	101,56
11	15,40	0,61	18,52	66,36	0,39	0,03	0,03	0,04	0,06	0,04	0,02	101,50
12	15,76	0,50	18,43	66,45	0,33	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,01	101,66
Среднее	14,88	1,75	18,86	64,83	0,53	0,07	0,04	0,06	0,02	0,03	0,00	

Райта (Stewart, Wright, 1974) соответствует низкому санидину состава $(K_{0.94}, Na_{0.06})AlSi_3O_8$ и характеризуется следующими показателями Al/Si упорядоченности в структурно неэквивалентных тетраэдрических (Т) позициях: $Al(T_1) = t_1 = 0,70$, $Al(T_2) = t_2 = 0,30$, степень T_1-T_2 («моноклинной») Al/Si упорядоченности $(t_1-t_2) = 0,40$. Результат рентгенографической оценки химического состава этого минерала согласуется с данными микрорентгено-спектрального анализа для прозрачных идиоморфных кайм аутигенной генерации КПШ.

В основе метода Стюарта-Райта лежит зависимость параметров кристаллической решетки К-На полевых шпатов от распределения Al и Si по тетраэдрическим структурным позициям (T_1 и T_2 в моноклинных полевых шпатах, T_{10} , T_{1m} , T_{20} , T_{2m} — в триклинных) и относительного содержания К и Na в кристаллической структуре. При этом величина параметра a практически не зависит от степени упорядоченности в заселении тетраэдрических позиций алюминием и кремнием и служит индикатором изоморфного замещения калия натрием или другими катионами. Непосредственно в дифракционном спектре К-На полевых шпатов наиболее чувствительны к Al/Si (T_1-T_2)-упорядочению угловое положение 2θ и соответственно d рефлексов 060 и $\bar{2}04$, к $T_{10}-T_{1m}$ упорядочению — 131 и $\bar{1}31$, к изоморфным замещениям калия — $\bar{2}01$.

Принимая во внимание вышесказанное, можно полагать, что наблюдаемый на дифрактограмме исследуемой пробы слабо разрешенный дифракционный максимум с d около $4,19 \text{ \AA}$ («плечо» дифракционного пика $\bar{2}01$ санидина) (рис. 7) принадлежит присутствующему в пробе в подчиненном количестве Ва-На-содержащему калиевому полевому шпату, остальные дифракционные пики которого преимущественно перекрываются дифракционными пиками санидина. Ближайшим дифракционным аналогом является Ва-На-ортоклаз (файл 01-083-1324) (Powder Diffraction File, 2001).

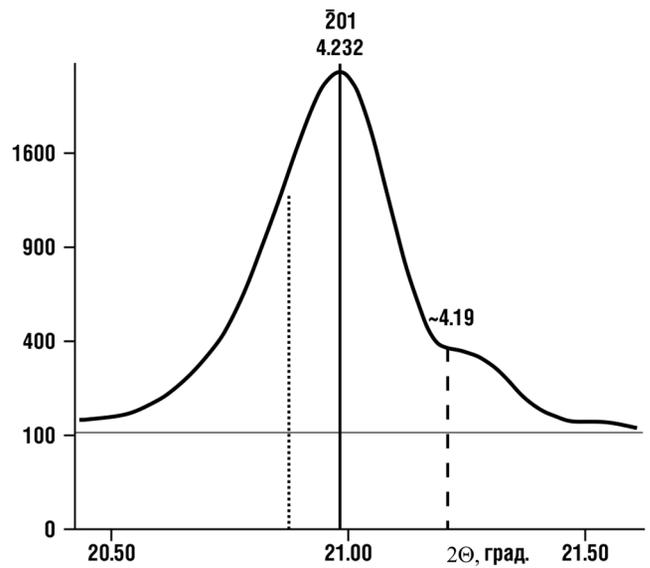


Рис. 7. Фрагмент рентгеновского дифракционного спектра полевошпатовой фракции. Дифракционный пик — 201 низкого санидина кайм зерен (сплошная линия) с наложением дифракционных пиков кварца (точечная линия) и ортоклаза ядер зерен (пунктирная линия)

Катодная люминесценция. Отчетливой контрастной катодолюминесценцией с ярким светло-бирюзовым и бледно-сиреневым свечениями обладают ядра зерен. Эти яркие пятнистые, облачные и полосчатые мотивы свечения резко обрываются на границах ядер и кайм. Точечной люминесценцией, превышающей по яркости фоновую люминесценцию ядер, обладают включения апатита и циркона. В то же время каймы зерен не показали никакой люминесценции (рис. 8).

Полученные результаты полностью соответствуют ранее опубликованным данным (Hearn, Sutter, 1985; Kastner, 1971), которыми было показано, что отсутствие катодолюминесценции у аутигенной генерации КПШ может быть связано с низкими температурами процесса кристаллизации, не достаточными для вхождения необходимого количества активаторов в структуру минерала.

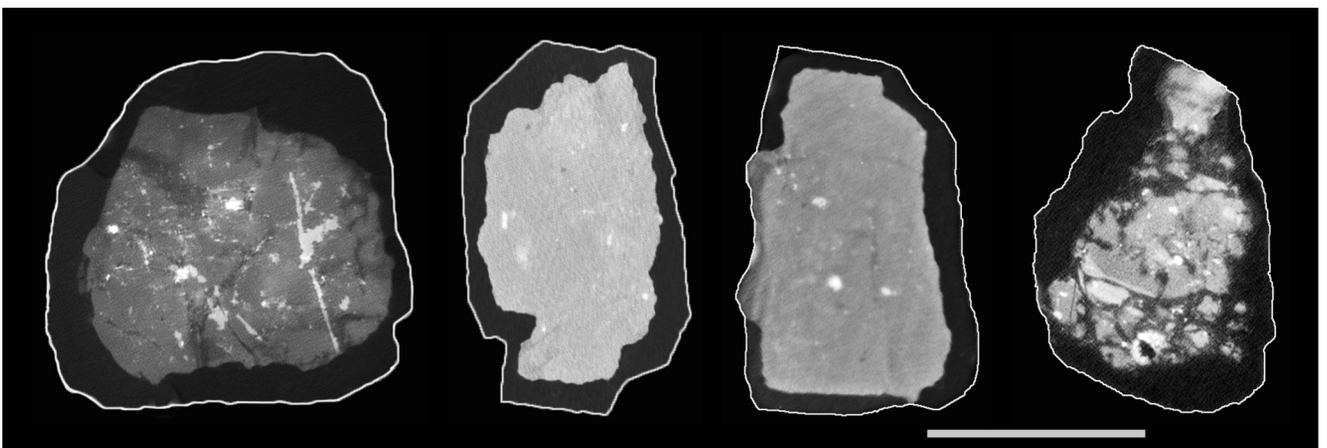


Рис. 8. Примеры паттерна катодолюминесценции сечений зерен КПШ. Трассированы внешние границы зерен. Длина масштабной линейки $0,05 \text{ мм}$

Оценка условий формирования КПШ в ядрах зерен

Аллоитогенные ядра изученных зерен полевых шпатов, возможно, имеют вулканогенно-обломочное происхождение и представляют собой санидиновые или ортоклазовые кристаллокласты, выброшенные в атмосферу при эксплозивных извержениях, перенесенные ветром, частично корродированные и в итоге обросшие аутигенной каймой в ходе седиментации и эпигенеза. Если это предположение верно, то состав ядер будет характерным для эндогенных условий, которые можно приближенно оценить с использованием ПШ-геотермометрии.

Вариации составов твердых растворов ПШ в системе $\text{Og}-\text{Ab}-\text{An}$ при фиксированных температуре и давлении (T и P) определяются изотермическим сечением поверхности сольвуса, разграничивающим области несмесимости и существования стабильных твердых растворов ПШ. Повышение T при фиксированном P расширяет область стабильного существования твердых растворов, снижение T дает противоположный эффект. При быстром охлаждении высокотемпературные твердые растворы щелочных ПШ метастабильно сохраняются гомогенными как закаленные фазы, а если и проявляют признаки распада, то лишь с масштабами, свойственными криптопертитам, тогда как медленное охлаждение приводит к распаду с формированием микро- и макропертитов (Патнис, Мак-Коннелл, 1983).

Ядра исследованных ПШ, хотя и зональные, не обнаруживают признаков распада в масштабе проведенных исследований, поэтому имеется возможность получить оценки минимальной T их формирования. Необходимость относительно быстрого охлаждения ПШ ядер, обеспечившего их наблюдаемую фазовую однородность, ограничивает вариации P при их формировании в пределах от 1 до 0,001 кбар, отвечающих обстановкам от периферийных магматических очагов на глубинах 3–5 км до преэруптивных условий субвулканических камер или поверхностных излияний и пепловых выбросов.

С использованием программы SOLV CALC 2.0 (Wenn, Nekvasil, 1994) в указанном интервале P были рассчитаны изотермические сечения сольвуса тройных ПШ в системе $\text{Og}-\text{Ab}-\text{An}$, касающиеся со стороны областей несмесимости множества точек составов ядер, рассчитанных по данным анализов табл. 1. Заметные содержания Ba в ПШ ядер делают расчет содержания Og , Ab и An в них неоднозначным. Бариевый (цельзиановый) компонент (Cn) при решении задач геотермометрии некоторые авторы на основании преимущественного распределения Ba в щелочной ПШ при его сосуществовании с плагиоклазом рекомендуют целиком относить к Og , Sr -компонент – к An (Benisek et al., 2004). Однако вхождение пиррофильного Ba в структуру щелочного ПШ, сопровождаемое замещением $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ в каркасе, по меньшей мере, в этом отношении подобно вхождению Sr и Ca , поэтому влияние Cn на стабильность твердого раствора при не-

известных параметрах смешения вряд ли может быть корректно учтено при отнесении Cn только к Og . Отнесение всего Cn к An или к Og при расчете сечений сольвуса, касающихся со стороны области несмесимости множества точек состава ядер, таким образом, дает оценки минимальных T лишь для крайних случаев, тогда как корректные оценки лежат, видимо, где-то посередине. Попытка получить подобные оценки после исследования крайних случаев также была проведена. При расчете изотермических сечений сольвуса использовались параметры Маргулеса из трех моделей смешения (Benisek et al., 2004; Elkins, Grove, 1990; Fuhrman, Lindsley, 1988). Результаты расчетов приведены в табл. 2 и для одной из моделей проиллюстрированы на рис. 9 и 10.

Таблица 2

Расчетные оценки минимальных температур ($^{\circ}\text{C}$) формирования ядер ПШ

$P = 0,001$ (кбар)		$P = 0,1$	$P = 0,5$	$P = 1$	Модель смешения
T_{\min}	Пределы T_{\min} для 3σ	T_{\min}	T_{\min}	T_{\min}	
686 (760)*	696–678	687	690	692	Fuhrman, Lindsley, 1988
696 (796)*	703–687	697	698	701	Benisek et al., 2004
703 (836)*	714–693	704	705	706	Elkins, Grove, 1990

Примечание: * – значения в скобках получены при отнесении всего Cn к An , остальные – к Og .

При оценке минимальных T с отнесением всего Cn к Og учтено влияние ошибок анализа на положение точек составов. При отнесении всего Cn к An такой учет не проводился, расчеты выполнены лишь для $P = 0,001$ кбар. На рис. 9, А видно, что при отнесении всего Cn к Og оценка минимальной температуры определяется в рамках модели смешения, по (Benisek et al., 2004), как и всех остальных, точкой экстремального по содержанию An состава, входящей в группу, отстоящую от главного скопления и отвечающую, вероятно, составу зон, наиболее обогащенных Ca и Sr . Даже при исключении таких точек из рассмотрения оценки минимальных температур не опустятся ниже 650°C (изотерма 667°C на рис. 9, А). При отнесении всего Cn к An линии сечений сольвуса также касаются единственной точки, принадлежащей уже к иной субпопуляции (рис. 9, Б).

Оценки минимальных температур стабильности полевошпатовых ядер, как это следует из табл. 2, при отнесении всего Cn к Og в большей степени зависят от различий используемых моделей несмесимости (интервал в 17°C) и от возможных ошибок анализа (± 8 – 10°C), чем от P : при его вариации от

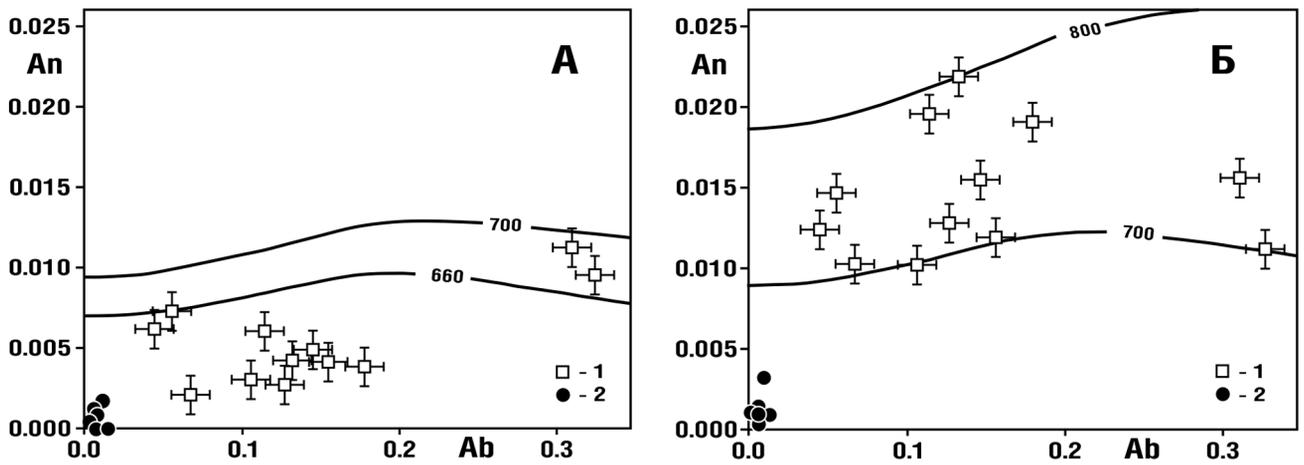


Рис. 9. Изотермы в сечении сольвуса в системе Ab-An-Or, по модели (Benisek et al., 2004), ограничивают поля стабильных ПШ при $P = 0,001$ кбар и различных T ($^{\circ}C$). Начало координат – Or. Планки погрешностей – по 3σ мольн. долей Ab и An. А – весь Cn отнесен к Or, Б – весь Cn – к An. 1 – ядра зерен, 2 – каймы зерен

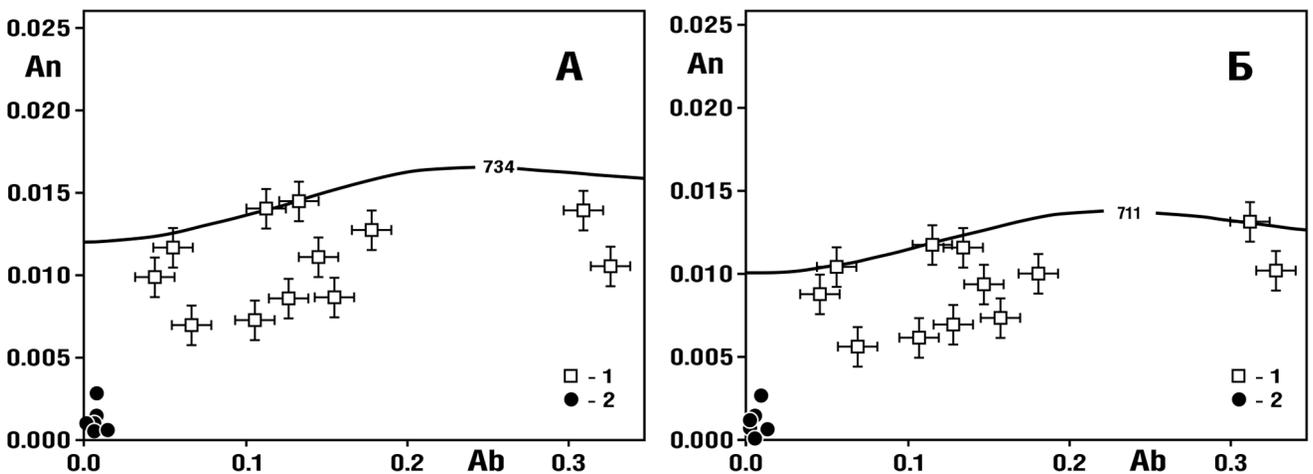


Рис. 10. Сечение сольвуса в системе Ab-An-Or, по модели (Benisek et al., 2004), оптимально огибают популяции ПШ ядер при $P = 0,001$ кбар и различных T ($^{\circ}C$). А – $X(Cn \rightarrow Or) = 0,42$, Б – $X(Cn \rightarrow Or) = 0,58$. 1 – ядра зерен, 2 – каймы зерен

атмосферного до 1 кбар повышение температуры составляет всего 4–6 $^{\circ}C$. Существенно большее влияние на оценки минимальной температуры формирования ядер оказывает отнесение Cn к Or или к An (табл. 2 и рис. 9, А и 9, Б). Неопределенность параметров смешения Cn не позволяет корректно конвертировать состав ядер изученных ПШ в систему An-Ab-Or, что делает полученные оценки минимальных температур весьма размытыми – разброс около 150 $^{\circ}C$. Значения, полученные при отнесении всего Cn к Or, едва достигают типичных температур кристаллизации щелочных ПШ из магм кислого состава (700–850 $^{\circ}C$), тогда как значения, рассчитанные при отнесении всего Cn к An, уверенно попадают в этот интервал.

При отнесении варьируемой доли X_{Cn} к Or и $(1-X)_{Cn}$ – к An ($0 \leq X \leq 1$), что вызывает однонаправленные, но не одинаковые изменения содержаний An для различных точек, при использовании трех моделей смешения получены конфигурации, допускающие касание кривыми сечений сольвуса более чем одной точки популяции ПШ ядер (рис. 10). Оценки T при этом заключены в относительно уз-

ком интервале в 30 $^{\circ}C$, тогда как значения X заметно отличаются для одной из моделей от значений, удовлетворяющих двум другим (табл. 3).

Таблица 3

Оценки минимальных температур формирования ПШ ядер при оптимизированных вариантах отнесения Cn к Or и An, обеспечивающих наилучшее «огибание» популяции составов линией сечения сольвуса

Модели	Benisek et al., 2004		Elkins, Grove, 1990		Fuhrman, Lindsley, 1988
T	734	711	740	725	711
$X(Cn \rightarrow Or)^*$	0,422	0,578	0,435	0,509	0,292

Примечание: * – доля цельзианового компонента, относимая к ортоклазу.

Варьирование X дает оценки, отвечающие оптимальным расположениям точек популяции – с сосредоточением наибольшего их числа вблизи огибающей линией сечения сольвуса, и они были бы хорошим приближением к реальным температурам формирования ПШ ядер при условии их од-

новременной кристаллизации с плагиоклазом, однако фактов, указывающих на выполнение этого условия, не имеется. Можно предварительно считать найденные значения $X \approx 0,5$ предпочтительными для оптимального «распределения» Sp при описании термодинамики Va -содержащих ПШ в рамках системы $Og-Ab-An$.

Следует принимать во внимание, что все произведенные оценки T , при любых вариациях отношения Sp к Og или к An , являются оценками снизу, т.е. отвечают *минимальным* температурам формирования ПШ ядер, несколько не ограничивая их сверху. Поэтому в эндогенном происхождении ядер сомневаться не приходится. В дополнение к вышесказанному, первоначальная принадлежность ядер изученных ПШ к плутоническим породам или к метаморфитам средних и высоких ступеней представляется менее вероятной, чем принадлежность их к вулканитам, с учетом наблюдаемой в ядрах тонкой осцилляционной зональности, реликтов гранных или спайных поверхностей и отсутствия признаков распада. Кроме того, дезинтеграция пород глубинного генезиса со вскрытием ПШ и дальнейшая транспортировка их обломков алевритовой размерности, в том числе в условиях морского бассейна, представляются трудно совместимыми с наблюдаемой степенью сохранности ПШ ядер. Таким образом, гипотеза о вулканогенно-обломочном их происхождении представляется наиболее предпочтительной.

Обсуждение результатов

Установленные в ходе исследования особенности морфологии и состава кайм калиевого полевого шпата позволяют уверенно отнести их к аутигенным образованиям в противоположность полевым

шпатам ядер, имеющих явную аллотигенную, обломочную природу. Выявленные особенности кайм хорошо согласуются с основными критериями аутигенности КПШ, предложенными М. Кастнер (Kastner, 1971): идиоморфностью их кристаллических форм, отсутствием двойникования, химической чистотой, гомогенностью и отсутствием люминисценции.

Существенным отличием изученной аутигенной полевошпатовой минерализации от практически всех описанных в литературе находок в аналогичных геологических обстановках является ее мономинеральный, санидиновый состав, в то время как обычно вместе с КПШ и в тесном сростании с ним присутствует аутигенный альбит.

В областях развития карбонатных пород, не подвергавшихся существенным термобарическим воздействиям, формирование аутигенных КПШ связывается большинством исследователей с гравитационно-рассольным эпигенезом, когда придонные рассолы эвапоритовых морских палеобассейнов, богатые, в частности, калием, проникали в нижележащие горизонты (Махнач, 1989; Поликарпов и др., 1979; Чайковский и др., 2013; Hagen et al., 2001; Leitner, 2015).

В разрезе гжельского яруса на южном крыле Московской синеклизы явно выраженные эвапоритовые отложения не установлены, однако наличие в основании доломитов кошеровской свиты строматолитоподобных микробиальных построек может указывать на возможное кратковременное существование здесь лагунных условий с засоленным водным режимом в самый начальный период трансгрессии морского бассейна гжельского века.

Авторы выражают благодарность А.С. Алексееву и Б.Е. Боруцкому за конструктивные замечания и ценные рекомендации при подготовке статьи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев А.С., Горева Н.В., Исакова Т.Н., Коссовая О.Л. Новая схема литостратиграфического расчленения пограничных отложений касимовского и гжельского ярусов Подмосковья // Бюл. РМСК по центру и югу Русской платформы. Вып. 6. М.: РМСК по центру и югу Русской платформы, 2015. С. 46–60.
- Иванов А.Г. Особенности диагенетических и катагенетических преобразований галопелитов // Вестн. Пермск. нац. иссл. политехн. ун-та. Геология, Нефтегазовое и горное дело. 2005. Т. 4, № 6. С. 3–5.
- Махлина М.Х., Алексеев А.С., Горева Н.В. и др. Средний карбон Московской синеклизы (южная часть). Т. 1. Стратиграфия. М.: Палеонтол. ин-т РАН, 2001. 244 с.
- Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Муравьев В.И. Аутигенные минералы тектонических брекчий Каратау (Мангышлак) // Литол. и полезн. ископаемые. 1964. № 2. С. 80–106.
- Никитин С.Н. Каменноугольные отложения Подмосковского края и артезианские воды под Москвой // Тр. Геол. ком. 1890. Т. 5, № 5. С. 181 с.
- Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.
- Поликарпов А.И., Поляковский В.Я., Мелкова Н.В. О значении аутигенных калиевых полевых шпатов в породах соляно-мергельной толщи Верхнекамского калийного месторождения // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, вып. 4. С. 471–475.
- Пустовалов Л.В. О вторичных полевых шпатах в осадочных породах (Обзор главнейшей литературы) // О вторичных изменениях осадочных пород. Тр. Геол. ин-та АН СССР. Вып. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 207–222.
- Чайковский И.И., Чиркова Е.П. Аутигенные полевые шпаты Верхнекамского месторождения солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. статей. Вып. 16. Перм. гос. нац. иссл. ун-т. Пермь, 2013. С. 68–74.
- Яшунский Ю.В., Давыдов А.Э. Некоторые особенности строения пограничных слоев касимовского и гжельского ярусов в Гжельском известковом карьере // Типовые разрезы карбона России и потенциальные глобальные стратотипы. Южноуральская сессия. Мат-лы

межд. полевого совещания. Уфа-Сибай, 13–18 августа 2009 г. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. С. 229–233.

Benisek A., Kroll H., Cemič L. New developments in two-feldspar thermometry // Amer. Mineralogist. 2004. Vol. 89. P. 1496–1504.

Elkins L.T., Grove T.L. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models // Amer. Mineralogist. 1990. Vol. 75. P. 544–559.

Fuhrman M.L., Lindsley D.H. Ternary-feldspar modeling and thermometry // Amer. Mineralogist. 1988. Vol. 73. P. 201–215.

Grandjean M.F. Deuxième note sur le feldspath néogène des terrains sédimentaires non métamorphiques // Bul. Soc. Franç. Minéral. 1910. T. 33. P. 92–97.

Hagen E., Kelley S.P., Dypvik H. et al. Direct dating of authigenic K-feldspar overgrowths from the Kilombero Rift of Tanzania // J. Geol. Soc. London. 2001. Vol. 158, N 5. P. 801–807.

Hearn J.R., Sutter J.F. Authigenic potassium feldspar in Cambrian carbonates: evidence of Alleghanian brine migration // Science. 1985. Vol. 228, N 4707. P. 1529–1531.

Kastner M. Authigenic feldspars in carbonate rocks // Amer. Mineralogist. 1971. Vol. 56. P. 1403–1442.

Kastner M., Siever R. Low temperature feldspars in sedimentary rocks // Amer. J. Sci. 1979. Vol. 279. P. 435–479.

Leitner C. Authigenic K-feldspar in salt rock (Haselgebirge Formation, Eastern Alps) // Geophys. Res. Abstr. 2015. Vol. 17. EGU2015-7010.

Powder Diffraction File (PDF-2) ICDD database. USA, Pennsylvania, 2001.

Spoettl C., Kunk M.J., Ramseyer K., Longstaffe F.J. Authigenic potassium feldspar: a tracer for the timing of palaeofluid flow in carbonate rocks, Northern Calcareous Alps, Austria // Geol. Soc. London. Spec. Publ. 1998. Vol. 144. P. 107–128.

Spoettl C., Kralik M., Kunk M.J. Authigenic feldspar as an indicator of paleo-rock/water interactions in Permian carbonates of the northern Calcareous Alps, Austria // J. Sed. Res. A. 1996. Vol. 66, N 1. P. 139–146.

Stewart D.B., Wright T.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition // Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristall. 1974. T. 97, N 2–5. P. 356–377.

Wenn S., Nekvasil H. SOLVCALC; an interactive graphics program package for calculating the ternary feldspar solvus and for two-feldspar geothermometry // Comp. and Geosci. 1994. Vol. 20. P. 1025–1040.

Сведения об авторах: *Яшунский Юрий Владимирович* – канд. геол.-минерал. наук, вед. геолог-аналитик ООО «Минерал-Инфо», *e-mail:* yugashunsky@gmail.com; *Новиков Иван Александрович* – инж. лаб. рудных месторождений ИГЕМ РАН, *e-mail:* toiaia@rambler.ru; *Шкурский Борис Борисович* – канд. геол.-минерал. наук, доцент каф. петрологии геологического ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова, *e-mail:* shkurskybb@yandex.ru; *Гришин Сергей Викторович* – инж. лаб. стратиграфии фанерозоя ГИН РАН, *e-mail:* grishin69@mail.ru; *Кривоконева Галина Кирилловна* – канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотр. минералогического отд. ВИМС, *e-mail:* g.krivokoneva@mail.ru; *Дубинчук Виктор Тимофеевич* – докт. геол.-минерал. наук, гл. науч. сотр. минералогического отд. ВИМС, *e-mail:* vicdubinchuk@mail.ru