

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЮВЕЛИРНЫХ АММОНИТОВ КОСТРОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Д.А. ПЕТРОЧЕНКОВ

*Российский государственный геологоразведочный университет
117997, Россия, Москва, Миклухо-Маклая, 23; e-mail: p-d-a@mail.ru*

Проведено детальное минералогическое изучение раковин аммонитов ювелирного качества с использованием рентгенографического, электронно-зондового и электронно-микроскопического анализов. Раковины аммонитов преимущественно состоят из кальцита и апатита, отдельные камеры выполнены фосфоритом. Первоначальный арагонит раковин аммонитов полностью замещён апатитом и кальцитом с включениями пирита глобулярной формы, алюмосиликатов и органического вещества. Дисперсность апатита определяет чёрный цвет стенок и перегородок раковин. Цвет и прозрачность кальцита, выполняющего камеры раковины, связан с числом микропор и микровключений апатита. Раковины аммонитов Костромской области по декоративным и технологическим характеристикам могут широко использоваться в ювелирных и интерьерных изделиях.

Ключевые слова: аммонит; ювелирно-поделочные камни; Костромская область; кальцит; апатит; пирит.

MINERAL COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES OF JEWELER AMMONITES FROM KOSTROMA REGION

D.A. PETROCHENKOV

*Russian State Geological Prospecting University
117997, Russian Federation, Moscow, Miklouho-Maklay's street, 23; e-mail: p-d-a@mail.ru*

Detailed mineralogical examination of ammonites of jewelry quality has been carried out by means of radiographical, X-ray microanalyses and electronic microscopy. The ammonites consist mainly of calcite, apatite and some cells are constituted of phosphorite. The walls and shell's septums consist of apatite and calcite, which have replaced original aragonite and maintain inclusions of pyrite of globular shape, aluminosilicate and organic matter. Dispersed apatite determines the black color of walls and shell's septums. The color and transparency of the calcite, filling up the shell's chambers, are determined by the quantity of micropores and microinclusions, mainly of apatite. Ammonites from Kostroma region by its decorative and technology characteristics will be able to use widely in jewelry and interior articles.

Key words: ammonite; jewelry-decorative stones; Kostroma region; calcite; apatite; pyrite.

Необходимость изучения геммологических характеристик раковин аммонитов обусловлена широким использованием их в последние десятилетия в ювелирных и интерьерных изделиях [1]. Основной объём аммонитов ювелирного и ювелирно-поделочного качества собирается в Ульяновской [3] и Рязанской [4] областях. Аммониты Костромской области менее декоративны, но обладая специфическими чертами, дополняют ассортимент как на российском, так и мировом рынках. Изучение минерального состава и структурных особенностей аммонитов позволит усовершенствовать технологию их обработки для ювелирных изделий.

Аммониты ювелирного качества Костромской области приурочены к позднеюрским отложениям.

Они поступают из сборов в нижнем течении р. Унжа в зоне пляжа и из небольших расчисток. Отложения представлены чёрной рыхлой глиной с глауконитом, а также серым песком с глауконитом и рыхлыми фосфоритовыми конкрециями (волжский регионарус) [5, 6]. Аммониты ювелирного качества небольшого размера — 1—5 см, в редких случаях достигают 10 см в диаметре и относятся преимущественно к роду *Craspedites* (рис. 1). Аммониты хорошего качества заключены в фосфоритовых конкрециях. Перламутровый слой раковин легко отслаивается, на поверхности ядра отчётливо проявлены лопастные линии чёрного цвета (рис. 1). Не сохраняются, как правило, и жилые камеры раковин.

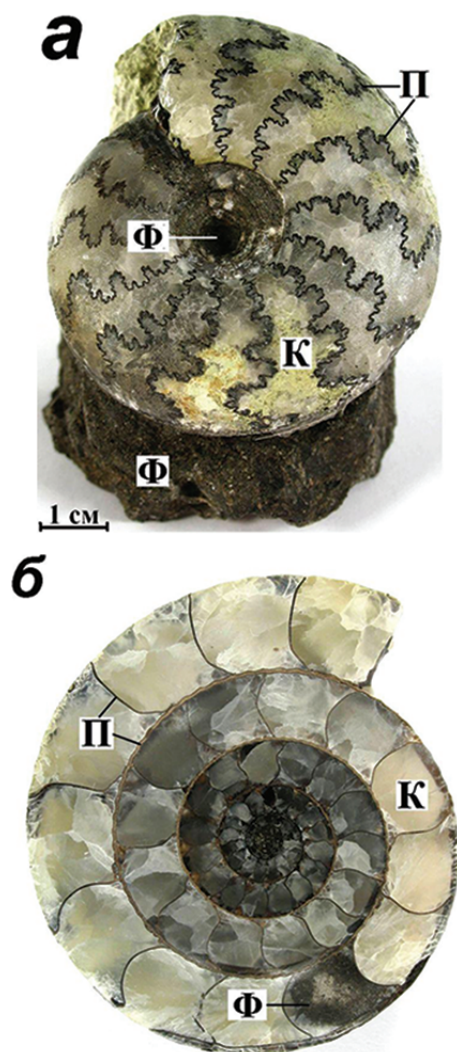


Рис. 1. Препарированный аммонит рода *Craspedites* на фрагменте фосфоритовой конкреции (а) и продольный распил аммонита (б): К — кальцит, Ф — фосфорит, П — перегородки и стенки раковины

Методы исследования

Изучены минеральный состав и геммологические характеристики пяти аммонитов рода *Craspedites* ювелирного качества. Аналитические исследования выполнены в ФГУП «ВИМС». Количественные определения химического состава проведены с использованием масс-спектрометра «Elan-6100» и атомно-эмиссионного спектрометра «Optima-4300» (MS и AES). Минералы раковин аммонитов диагностированы на установке рентгеновского количественного фазового анализа «X^o RetroPRO» (РКФА) (аналитик И.С. Наумова). Электронно-зондовые исследования выполнены на микроанализаторе «Superprobe-8100», укомплектованным энергодисперсионной приставкой «Inca», что позволило установить химический состав по данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), проанализировать образцы в обратно-рассеянных электронах (ОРЭ) (аналитик Н.И. Чистякова). Со-

держание кислорода рассчитано по стехиометрии. Электронно-микроскопическое изучение образцов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «Tesla BS-301», оснащённом рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии, позволяющим определить элементный состав от Mg до U (аналитик В.В. Ружицкий). Микротвердость определялась на микротвердометре «ПНТ-3» с нагрузкой 50 г и выдержкой 15 с (аналитик Н.Н. Кривошеков).

Автором исследованы полированные пластины с помощью геммологического микроскопа «SYSTEM EICKHORST» с оптической насадкой «МБС-10» и прозрачные шлифы под микроскопом «Полам Р-112». Люминесценция образцов изучалась под ультрафиолетовой лампой «MULTISPEC System Eickhorst» с 254 и 365 нм.

Результаты исследований

По данным РКФА раковины аммонитов ювелирного качества сложены кальцитом (от 75 до 94 мас. %) и апатитом (от 6 до 22 мас. %). В одном образце установлен кварц до 3 мас. %, входящий в состав фосфорита. В изученных раковинах не фиксируется арагонит, образывавший первоначально перегородки и стенки раковины, и пирит, характерный для аммонитов из других областей [3, 4]. Кальцит имеет формулу $\text{Ca}_{(0,936)}\text{Mg}_{(0,064)}\text{CO}_3$, что позволяет отнести его к магнезиальной разновидности.

По данным AES химический состав раковин (образец Ко-1), мас. %: CaO 42,34, P₂O₅ 9,11, Fe₂O₃ 3,72, SiO₂ 1,82, Al₂O₃ 1,50, S 1,03, MgO 0,59, K₂O 0,48, MnO 0,34, Na₂O 0,27, TiO₂ 0,04, П.п.п. 38,56. Повышенные содержания Al₂O₃, K₂O, Na₂O указывают на присутствие алюмосиликатов, а S и Fe — пирита, не выявленных РКФА. По данным MS и AES выявлены повышенные количества элементов-примесей: Sr 0,062 и Ba 0,01 мас. %. Концентрация остальных элементов-примесей (Ni, Zn, Rb, Cr, V, Y, Co, As, U, Cu, Pb, Zr, Th) менее 0,01 мас. %. Отметим низкие содержания радиоактивных и канцерогенных элементов.

По структурным особенностям и минеральному составу в раковинах аммонитов ювелирного качества выделяются стенки и перегородки раковин, камеры, выполненные кальцитом, апатитом, отдельные камеры заполнены фосфоритом (рис. 1). Перегородки раковин шириной около 0,1 мм, преимущественно чёрного цвета. Стенки раковин шириной 0,2—0,5 мм коричневого цвета, часто с чёрными, узкими (менее 0,1 мм) оторочками. Перегородки и стенки раковин непрозрачные, с матовым блеском. В отдельных образцах наблюдается их слабая зеленоватая люминесценция. Микротвердость стенок раковин в среднем составляет 362 кгс/мм².

Стенки и перегородки раковин состоят из кальцита и апатита (рис. 2, *а*, 3, *а*). Апатит выполняет периферийные зоны перегородок и стенок раковины или слагает их полностью. Апатит образует узкие (0,001–0,015 мм) слои со скрытокристаллической структурой, хорошо различаемые по цветовым оттенкам в шлифе с поляризатором (рис. 2, *а*). В перегородках и центральных частях стенок раковины апатит образует сращения с кальцитом пластинчатой формы, чей размер менее 0,01 мм (рис. 2, *а*, 3 *а*). Поверхность апатитового слоя ячеисто-сферолитовая (рис. 4, *а*). Ячейки округлой, иногда нечётко выраженной гексагональной форм, размером 5–20 мкм, с радиально-концентрической структурой в торцевых сколах (рис. 4, *б*). В стенках и перегородках раковин содержится большое число пор (1–30 мкм) и микротрещин. В слоях апатита фиксируются выделения пирита глобулярной формы (от 1 до 16 мкм) (рис. 3, *б*).

Неразрушенные камеры раковин выполнены кальцитом достаточно однородной цветовой гаммы (рис. 1): преимущественно светло-серого, желтовато-серого цветов, бесцветным, часто зеленоватого оттенка, просвечивающим, полупрозрачным, реже непрозрачным, белого цвета; кальцит не люминисцирует. Микротвердость полупрозрачного и просвечивающего кальцита серого цвета и бесцветного 199 кгс/мм², белого непрозрачного 174 кгс/мм². Кристаллы кальцита, выполняющие камеры, различных форм и размеров (рис. 2, *а*, 4, *б*). Встречаются участки, образованные крупными (до 1 мм), слабо удлинёнными призматическими кристаллами. Характерны участки длинно-призматических кристаллов, образующих сноповидные агрегаты с веерным угасанием, полисинтетические двойники. Для кальцита типично большое число мелких пор и микротрещин, что обуславливает степень его прозрачность.

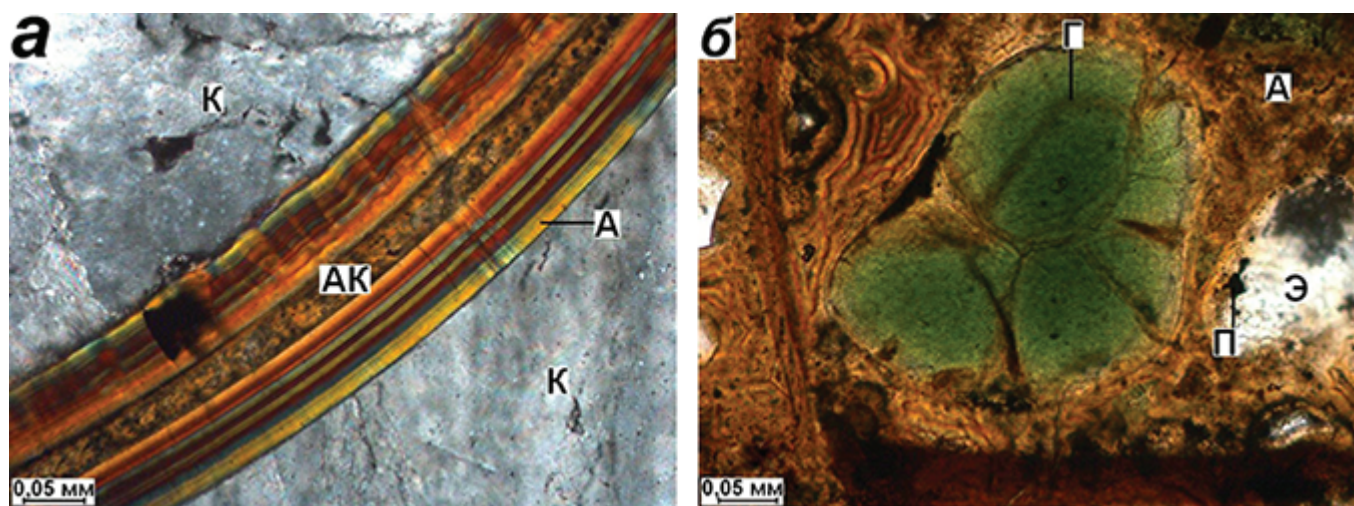


Рис. 2. Фрагмент стенки раковины, выполненной апатитом, и камер, сложенных кальцитом (*а*), фосфоритом (*б*); прозрачный шлиф, с анализатором (*а*), без анализатора (*б*); А — апатит, К — кальцит, АК — смесь апатита и кальцита, Г — глауконит, П — пирит, Э — эпоксидная смола

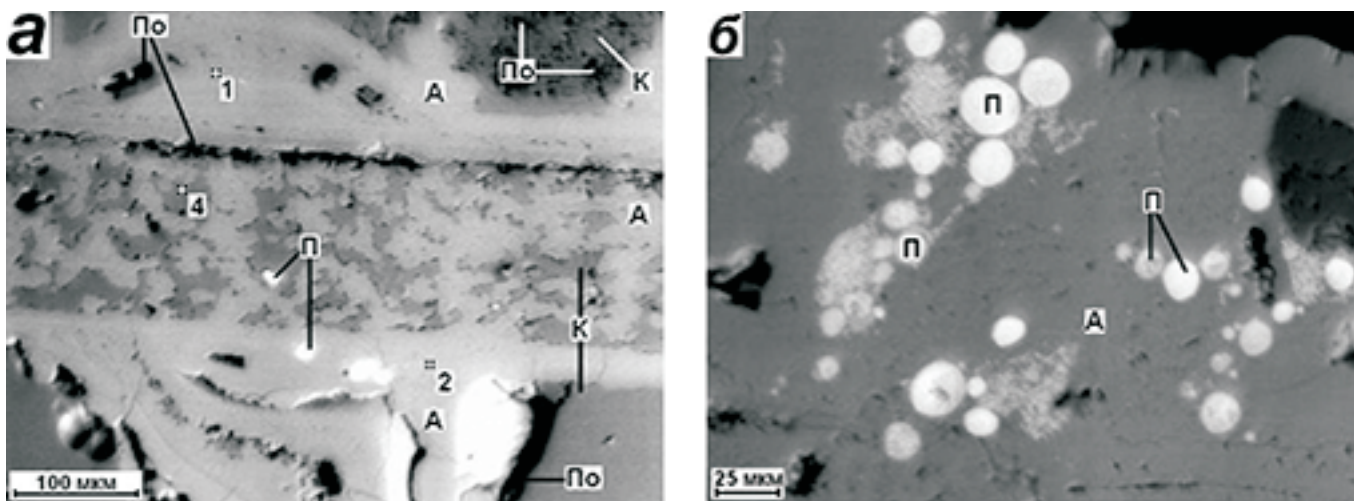


Рис. 3. Фрагмент стенки раковины, выполненной апатитом и кальцитом, с включениями пирита (*а*); глобулярные включения пирита в апатите (*б*) (ОРЭ): А — апатит, К — кальцит, П — пирит, По — поры; 1–4 — номера спектров

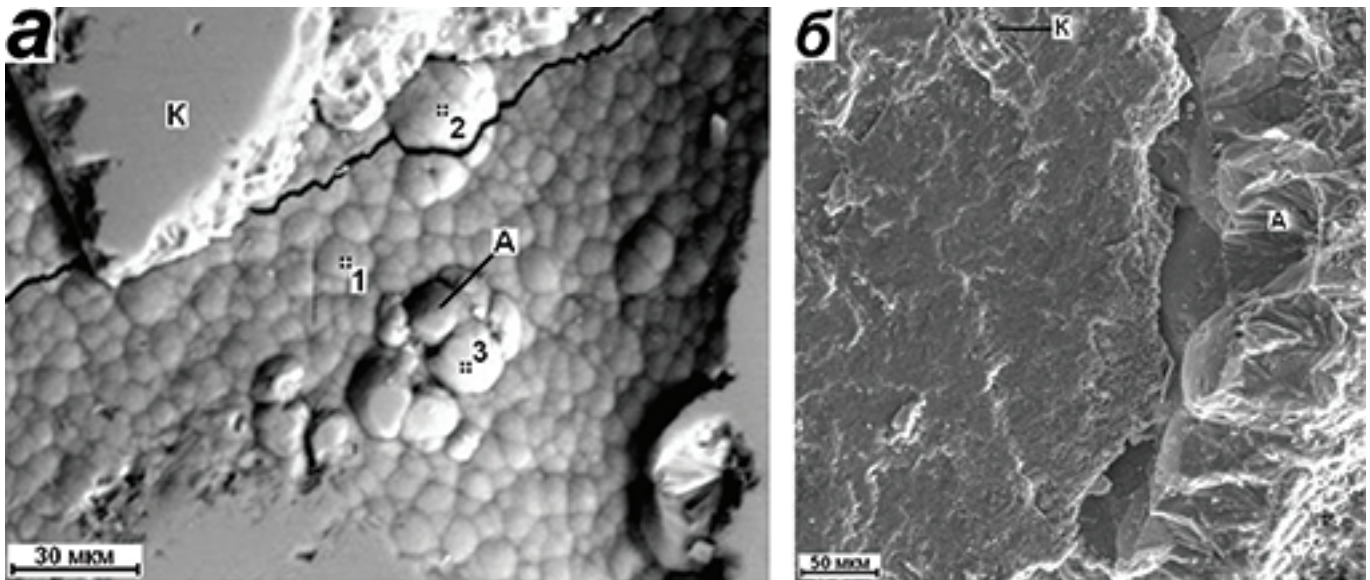


Рис. 4. Ячеисто-сферолитовая поверхность апатитового слоя (А) стенки раковины, ОРЭ (а); радиально-концентрическая структура апатита в торцевых сколах стенки раковины и призматические кристаллы кальцита, выполняющие камеру, РЭМ (б): А — апатит, К — кальцит, 1—3 — номера спектров

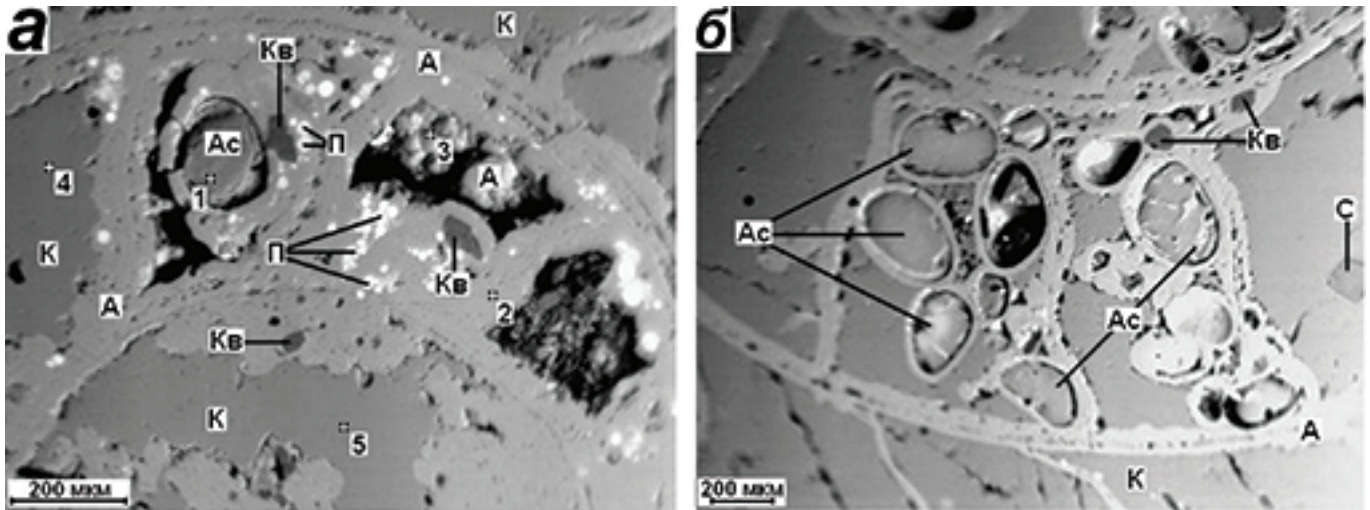


Рис. 5. Фрагменты аммонита, включающие перегородки, стенки раковины и камеры, с кальцитом и мергелем, ОРЭ: А — апатит, К — кальцит, Кв — кварц, П — пирит, Ас — алюмосиликаты, По — поры, 1—5 — номера спектров

Жилые, разрушенные воздушные, часто эмбриональные камеры раковин выполнены фосфоритом чёрной, иногда серой окраски. Люминесценция фосфорита не выявлена, его микротвердость в среднем 181 кгс/мм². В фосфорите отмечено множество включений, в том числе и минерализованных раковин фосфоритов, сцементированных тонкодисперсным кальцитом и апатитом (рис. 2, б, 5). В фосфорите присутствуют участки размером до 0,5 мм, сложенные тонкокристаллическим призматическим кальцитом.

Из включений в фосфорите установлены кварц, глауконит, каолинит (рис. 2, б, 5). Кварц угловатой формы размером 40—120 мкм входил в состав исходного морского осадка. Включения глауконита размером до 220 мкм округлой формы, обычно вы-

полняют мелкие раковины фосфоритов. По данным ЛРСА в нём фиксируются высокие и средние содержания, мас. %: О 40,48, Si 23,31, Fe до 16,08, К 6,49, Al 5,89, Mg 1,53 и повышенные: Са 0,41, Na 0,14 и Р 0,14. Глауконит является типичным седиментогенным минералом мелководных бассейнов с незначительными изменениями окислительно-восстановительного потенциала в мобильных водах. В данных аммонитах присутствует железистая разновидность глауконита, образующаяся в более глубоких частях водного бассейна [3]. Глауконит замещается апатитом и каолинитом.

Включения каолинита угловатой изометричной формы размером до 100 мкм, развиваются по алюмосиликатам. Средний состав каолинита, мас. %: О 43,09, Si 23,36, Al 15,52, Fe 2,78, Са 0,93, Mg 0,78,

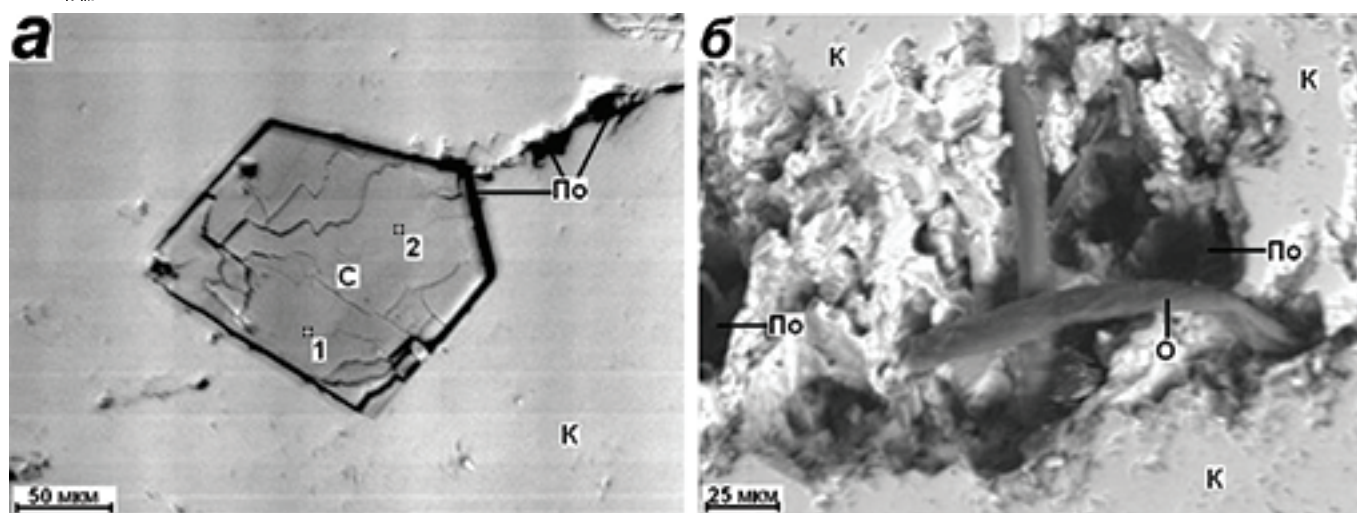


Рис. 6. Включения барийсодержащей слюды (а) и органического вещества (б) в кальците (К), (ОРЭ): С — барийсодержащая слюда, О — органическое вещество, К — кальцит, По — поры, 1–2 — номера спектров

а также Р 0,23, Cu 0,20, и Na 0,19 при значительных колебаниях значений.

Включения пирита (до 100 мкм): мелкие — глобулярной формы, крупные — квадратной. В пирите суммарное содержание S и Fe близко к 100 мас. %. Из элементов-примесей фиксируется As до 0,19 мас. %. Пирит формировался в процессе минерализации раковин аммонитов.

К стенкам раковины и их контактам приурочены выделения алюмосиликатов и органического вещества. В кальците выделены пластинчатые частицы с четкими угловатыми контурами, размером до 120 мкм, с отчетливо выраженным слоистым строением (рис. 6, а). Их средний состав, мас. %: О 43,47, Si 27,46, Al 9,96, К 5,30, Ba 3,68, Ca 3,53, а также Sr 0,99, Na 0,35, Fe 0,09. По химическому составу они отнесены к барийсодержащим слюдам. Включения развиваются в порах и микротрещинах кальцита и являются, по-видимому, вторичными.

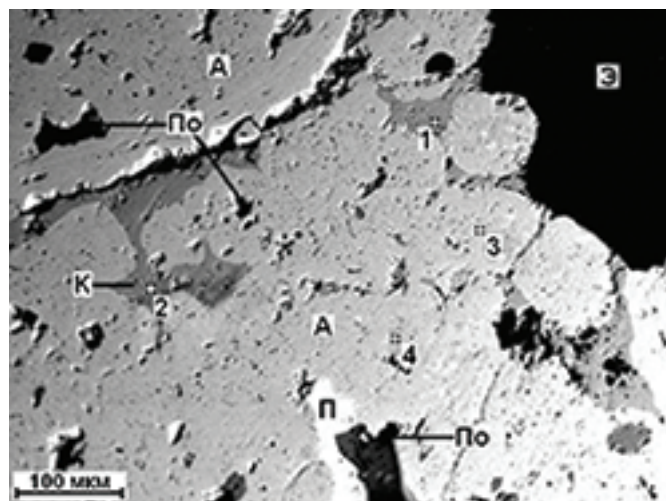


Рис. 7. Камера аммонита чёрного цвета, выполненная апатитом (А) с зонами кальцита (К) и большим числом пор (По), ОРЭ: Э — эпоксидная смола, П — пирит, 1–4 — номера спектров

В другом фрагменте кальцита, выполняющем часть разрушенной перегородки раковины, выявлены выделения органического вещества удлинённой формы, размером до 150 мкм в длину и до 12 мкм в ширину (рис. 6, б). В органическом веществе в среднем, мас. %: Ca 6,47, О 3,57, Fe 0,57, Si 0,17, Р 0,16, Mn 0,11, Mg 0,09, Al 0,09 и S 0,06.

По данным [7], в раковинах аммонитов из среднеюрских отложений нижнего течения р. Унжа были установлены биогенный кварц и вторичный арагонит. Нашими исследованиями они не выявлены, что, возможно, связано с другим возрастом и соответственно типом минерализации раковин.

Отдельные камеры аммонитов чёрного цвета заполнены преимущественно апатитом с небольшими (до 30 мкм) зонами кальцита (рис. 7). В камерах присутствуют включения пирита и большое число пор от 1 до 30 мкм.

Из элементов-примесей в кальците выявлены в среднем, мас. %: Fe 2,32, Mn 0,47 и Mg 0,39 (табл. 1). В спектрах кальцита с высокими содержаниями Fe установлены относительно более высокие количества Mg и более низкие — Ca. Связь элементов-примесей с цветом кальцита не устанавливается. Цветовые оттенки кальцита, выполняющего камеры аммонитов, определяются числом включений апатита, микропор, цветом подложки. Прозрачность кальцита связана с размером, ориентировкой кристаллов, числом пор и включений. Участки крупно- и среднекристаллического

Таблица 1

Химический состав кальцита в раковинах аммонитов по данным ЛРСА

Содержание элемента, мас. %				
Mg	Mn	Fe	Ca	O
0,19–0,66	0,34–0,63	1,35–3,84	31,28–39,06	14,67–17,76
0,39	0,47	2,32	35,82	15,76

Примечание. Над чертой минимальное и максимальное содержания, под чертой — среднее; число спектров 62.

Таблица 2

Химический состав апатита в раковинах аммонитов по данным ЛРСА

Содержание элемента, мас. %							
Na	Mg	S	Fe	Sr	P	Ca	O
0,47—0,83 0,66	0,10—0,31 0,19	0,34—0,82 0,46	0,44—1,10 0,74	0,44—0,93 0,74	13,27—15,04 14,41	35,37—37,31 36,05	32,05—35,54 34,46

Примечание. Над чертой минимальное и максимальное содержания, под чертой — среднее, число спектров 35.

кальцита с близкой ориентировкой кристаллов, небольшим числом пор и минеральных включений в образце полупрозрачны. Мелкокристаллический кальцит с большим количеством включений — просвечивающий.

Средние содержания элементов-примесей в апатите, мас. %: Fe 0,74, Sr 0,74, Na 0,66, S 0,46 и Mg 0,19 (табл. 2). Повышенные содержания S и Fe связаны с микровключениями пирита. Дисперсность апатита определяет чёрный цвет перегородок, стенок и камер раковин аммонитов. Микровключения апатита придают тёмную окраску кальциту, выполняющему камеры. Апатит образовался преимущественно позже кальцита и в отдельных фрагментах раковин его замещает.

Заключение

Раковины аммонитов Костромской области ювелирного качества связаны с отложениями позднеюрского возраста в нижнем течении р. Унжа. Они состоят преимущественно из кальцита и апатита, отдельные камеры выполнены фосфоритом. Стенки и перегородки раковины сложены апатитом и кальцитом, полностью заместивших первоначальный арагонит. Из включений установлены пирит глобулярной формы, алюмосиликаты и выделения органического вещества. Отмечено большое число пор и микротрещин. С дисперсностью апатита связан чёрный цвет перегородок и стенок раковины.

Неразрушенные камеры раковин выполняет кальцит, преимущественно бесцветный, белый,

светло-серый и желтовато-серый. Форма кристаллов кальцита призматическая и длиннопризматическая, их размер до 1 мм. Для кальцита характерно большое число мелких пор, микротрещин и незначительное число микровключений, представленных апатитом, барийсодержащей слюдой.

Фосфорит чёрного цвета развит в жилых, разрушенных воздушных и эмбриональных камерах раковин. Он состоит из большого числа минерализованных мелких раковин фосфоритов, сцементированных тонкодисперсным кальцитом и апатитом. Из включений установлены кварц, глауконит, каолинит, пирит. Чёрный цвет фосфорита определяется преимущественно числом включений дисперсного апатита.

Из элементов-примесей в кальците фиксируются высокие содержания Fe и повышенные Mg и Mn. Цветовые оттенки кальцита, выполняющего камеры раковин, определяются числом включений апатита и микропор. Прозрачность кальцита определяется размером, ориентировкой кристаллов, числом пор и включений. Из элементов-примесей в апатите выявлены Na, Mg, S, Fe, Sr. Повышенные содержания S и Fe связаны с микровключениями пирита. Апатит образовался преимущественно позже кальцита и в отдельных фрагментах раковин его замещает.

Раковины аммонитов Костромской области по декоративным и технологическим характеристикам могут широко использоваться в ювелирных и интерьерных изделиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. СПб., 2008. 416 с.
2. Костов И. Минералогия. М.: Изд-во Мир. 1971. 584 с.
3. Петроченков Д.А. Структурные особенности и минеральный состав раковин готеривских аммонитов — Ульяновской области // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. № 5. С. 26—30.
4. Петроченков Д.А. Камнесмоцветное сырье на месторождениях строительных материалов (на примере карьера
- ОАО «Михайловцемент») // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2006. № 4. С. 269—272.
5. Средний и верхний оксфорд Русской платформы / Под ред. М.С. Месежникова. Л.: Наука, 1989. 183 с.
6. Стратиграфия СССР. Юрская система. М.: Недра, 1972. 524 с.
7. Юшкин И.П., Каткова В.И., Лыжов С.В. Минералогия фоссилизированных аммонитов // Записки РМО. 2011. Т. СXXX, № 1. С. 3—11.