

Верхнеюрские интерьерно-ювелирные аммониты Ульяновской области: минеральный состав, геммологические характеристики

Изделия из аммонитов пользуются в настоящее время повышенным спросом. Автором впервые детально изучены минеральный состав и геммологические характеристики верхнеюрских интерьерно-ювелирных аммонитов Ульяновской области. Для аммонитов характерен перламутровый слой с яркой разноцветной иризацией.

Комплекс исследований аммонитов включал определение микротвёрдости, плотности, люминесценции, оптико-петрографический анализ, определение минерального и химического состава, электронно-зондовые и электронно-микроскопические исследования. Аммониты состоят преимущественно из апатита (22–88 мас.%) и кальцита (6–64 мас.%). Присутствуют кварц, гипс, пирит, цеолиты, ильменит, рутил, гётит, циркон и органическое вещество. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания (в мас.%): Sr – 0,237 и Ba – 0,011, Pb – 0,023 и низкие (менее 0,01 мас.%) Ni, Cu, Zn, Rb, U, Th, Y, As. Стенки и перегородки раковины аммонита полностью утратили первоначальный арагонитовый состав и состоят из апатита, кальцита с включениями пирита и органического вещества. Иризация перламутрового слоя связана с пластинчатыми слоями апатита, унаследовавшими структуру пластинчатых слоёв арагонита. Цвет иризации определяется размером и упорядоченностью пластин и не зависит от их минерального состава.

Аммониты Ульяновской области представляют коммерческий интерес в качестве интерьерных образцов. Внутренние фрагменты раковин могут использоваться в ювелирных изделиях. Сбор аммонитов производится в обрывах оврагов, что не требует капитальных вложений и не нарушает экологию среды.

Ключевые слова: аммонит, верхнеюрские отложения, арагонит, апатит, иризация, ювелирные материалы, Ульяновская область.

ПЕТРОЧЕНКОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, кандидат геолого-минералогических наук, и.о. заведующего кафедры, p-d-a@mail.ru

Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе (МГРИ-РГГРУ), г. Москва

Late Jurassic interior-jewelry quality ammonites from the Ulyanovsk Region: The mineral composition and gemological characteristics

D. A. PETROCHENKOV

Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI-RGGRU), Moscow

Decorative articles made of ammonites are currently in high demand. The mineral composition and gemological characteristics of interior-jewelry ammonites from the Upper Jurassic of the Ulyanovsk Region have first been studied in detail. The ammonites are characterized by a pearl layer showing a bright varicolored iridescence.

A complex of ammonite investigations comprised determinations of their microhardness, density, and luminescence; their optical-petrographic analysis; determinations of the mineral and chemical composition; and the electron-probe and electron-microscopic investigations. The ammonites consist mainly of apatite (22–88 wt. %) and calcite (6–64 wt. %). Quartz, gypsum, pyrite, zeolites, ilmenite, rutile, goethite, zircon, and organic matter are present. Impurity elements recorded in elevated concentrations are (in wt. %) Sr, 0.237; Ba, 0.011; and Pb, 0.023; and those recorded in low concentrations (less than 0.01 wt. %) are Ni, Cu, Zn, Rb, U, Th, Y, and As. The outer walls and septa of an ammonite shell have completely lost their original aragonite composition and consist of apatite and calcite with inclusions of pyrite and organic matter. The pearl layer iridescence is related to lamellar layers of apatite, that inherited the structure of lamellar layers of aragonite. The iridescence color is determined by the size and order of the lamellars and does not depend on their mineral composition.

Ammonites of the Ulyanovsk Region are of commercial interest as interior-decorative specimens. Internal fragments of the shells can be used in jewelry. Ammonites are collected in steep ravine walls, which requires no capital investment and does not violate the environment.

Key words: ammonite, Upper Jurassic deposits, aragonite, apatite, iridescence, jewelry materials, Ulyanovsk Region.

Аммониты, а также изделия из них пользуются в настоящее время повышенным спросом. Аммониты как поделочный и ювелирный материал входят в группу гидрогенных биоминеральных образований [1]. Аммониты характеризуются разнообразием цветовых оттенков, форм и размеров, структурными и текстурными особенностями внутреннего строения, положительными технологическими характеристиками, что позволяет изготавливать широкий спектр сувенирных и ювелирных изделий. На мировой рынок аммониты поступают преимущественно из Мадагаскара [9], Марокко [7], Канады [8], а также России [4]. Аммониты интерьерного и ювелирно-поделочного качества известны в Ульяновской области [3, 4].

В настоящей статье впервые представлены результаты детальных геммологических, минерально-геохимических исследований верхнеюрских аммонитов Ульяновской области в качестве интерьерных образцов и ювелирно-поделочного материала. Целью работ являлось установление минерального, химического состава аммонитов, их структурных и текстурных особенностей, определяющих геммологические и технологические характеристики. Другой целью проведённых исследований являлось изучение процессов фоссилизации (минерализации) раковин аммонитов в ходе диагенеза морских отложений.

Аммониты из верхнеюрских отложений собираются в окрестностях д. Марьевка в обнажениях верхних частей оврагов. Аммониты коммерческого качества связаны с верхним подъярусом волжского яруса. Поздневолжские осадки совместно с отложениями берриаса (рязанского горизонта) формировались в мелководном эпиконтинентальном бассейне Русской плиты, образуя конденсированные разрезы, представленные преимущественно кварц-глауконитовыми песками с многочисленными фосфоритовыми горизонтами [5, 6]. К этим фосфоритовым горизонтам приурочены аммониты интерьерного и ювелирного качества.

Слои с аммонитами образованы алевритами глауконит-кварцевыми, известково-кремнистыми в верхней части слоя толстоплитчатыми светло-серого цвета; песчаниками известково-опоковидными, кварц-глауконитовыми тонко- и толстоплитчатыми серого цвета. Общая мощность 1,3 м (рис. 1). Распределение аммонитов равномерное. В отложениях они образуют концентрированные прослои мощностью 10–20 см (см. рис. 1, Б). В верхней части разреза верхнеюрских отложений на контакте с покровным суглинком на отдельных участках присутствует ожелезнённый слой, насыщенный аммонитами мощностью 10 см. Аммониты представлены родами *Craspedites*, *Kachpurites* и *Garniericeras*. Присутствуют белемниты и дву-

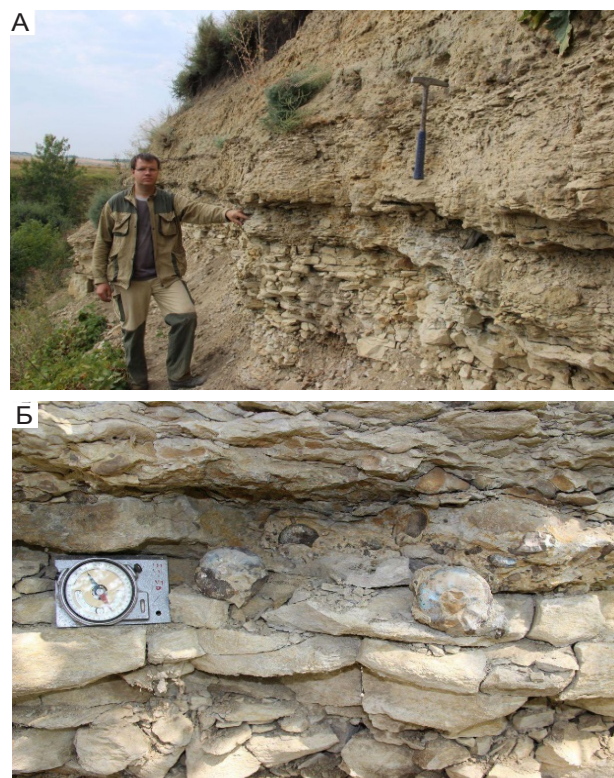


Рис. 1. Выходы отложений верхнего подъяруса волжского яруса (А) и слои с аммонитами коммерческого качества (Б), окрестности д. Марьевка

створки. Порода плотная, и аммониты извлекаются специальным инструментом [5, 6].

Аммониты небольшого размера – от 2 до 10 см в диаметре, редко встречаются до 15 см. Внешняя сторона раковин покрыта тонким слоем ископаемого перламутра с иризацией преимущественно зелёного и желтовато-оранжевого цвета (рис. 2, Б). В ядрах аммонитов лопастные линии проявлены неотчётливо. Расстояние между крайними участками сбора аммонитов коммерческого качества около 2 км, что указывает на значительную площадь их распространения.

Методы исследований. Комплекс исследований аммонитов интерьерно-ювелирного качества проведён в лабораториях МГРИ, ФГБУ «ВИМС», ФГБУ «ИГЕМ» РАН. Он включал определение микротвёрдости, плотности, люминесценции, оптико-петрографический анализ, определение минерального и химического состава, электронно-зондовые и электронно-микроскопические исследования.

Количественное определение химического состава аммонитов выполнено методом рентгенофлуорисцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре

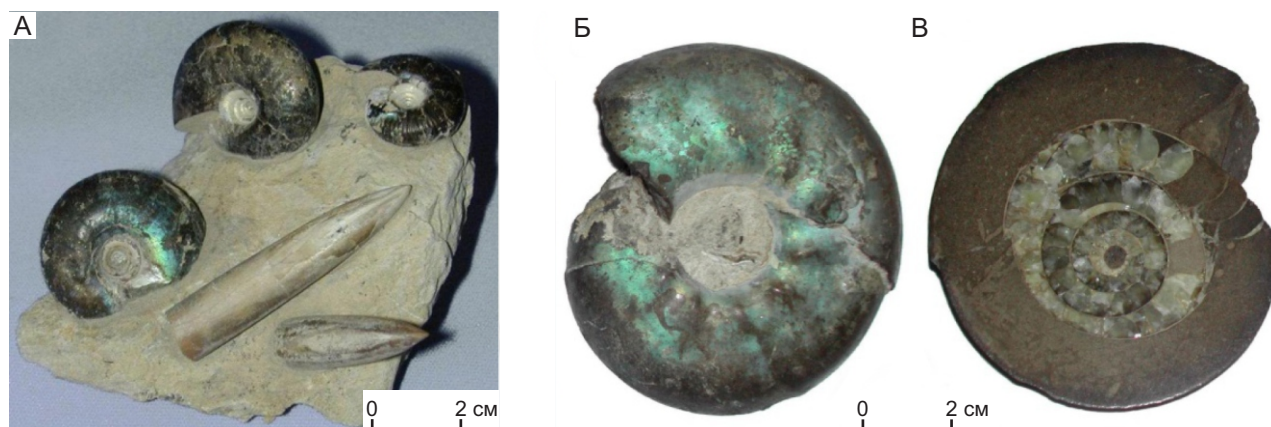


Рис. 2. Песчаник с препарированными аммонитами *Craspedites* и белемнитами *Acroteuthis* (А); внешняя поверхность (Б) и продольный спил (В) аммонита *Craspedites* из верхнеюрских отложений

последовательного действия Axios MAX Advanced. Оптико-петрографический и минераграфический анализы выполнены с использованием микроскопа «Полам Р-112» и «Leica DMRX». Микротвёрдость определялась на микротвердомере «ПМТ-3» с нагрузкой массой 50 г и выдержкой 15 сек. Плотность образцов определялась гидростатическим методом на электронных весах «Sartorius Gem G 150D». Люминесценция изучалась под ультрафиолетовой лампой «Multispec System Eickhorst» с $\lambda = 254$ и 365 нм. Минеральный состав определялся рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА) на дифрактометре «X'Pert PRO MPD». Электронно-зондовые исследования выполнены на микроанализаторе «Jeol JXA-8100», позволяющем получить химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), провести анализ образцов в обратнорассеянных электронах (ОРЭ). Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. Электронно-микроскопическое изучение образцов проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «Tesla BS-301», оснащённом рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии, позволяющем определить элементный состав от Mg до U, а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «Tesla BS-540». Диагностика минеральных фаз проводилась по микродифракционным картинам (МДК).

Обсуждение результатов. По данным РКФА, верхнеюрские аммониты состоят из (в мас.%): кальцита – 6–64, апатита – 22–88, кварца – 1–5, гипса – 0,5–4, пирита – 0,5–4; фиксируются цеолит, гётит, плагиоклаз, рентгеноаморфная фаза (РАФ) – менее 1. Различия в содержаниях отдельных минералов во многом определяются соотношением камер,

выполненных кальцитом и фосфоритом. Стенки и перегородки раковин состоят из (в мас.%): кальцита – 58 и апатита – 42. Арагонит, образующий исходную раковину аммонита, не фиксируется, что указывает на его полное замещение кальцитом и апатитом. Часть камер аммонитов выполнена кальцитом – 98 мас.%. В них фиксируются также апатит, доломит, сидерит, гётит, цеолиты и РАФ – менее 1 мас.%. По минеральному составу аммониты выделены в кальцит-апатитовый тип [4].

Из элементов-примесей в аммонитах фиксируются повышенные содержания (в мас.%): Sr – до 0,237, Ba – до 0,011, а также Pb – до 0,023, Ni – до 0,003, Cu – до 0,002, Zn – до 0,003, Rb – до 0,002, U – до 0,002, Th – до 0,006, Y – до 0,0093 и As – до 0,004.

Кальцит, выполняющий неразрушенные камеры аммонитов, бесцветный прозрачный или полупрозрачный, а также непрозрачный белого цвета и просвечивающий серого цвета. Обычно все три разновидности встречаются в одной раковине и даже в одной камере. Кальцит плотный, разламывается с трудом, излом раковистый. Плотность кальцита от 2,43 до 2,61 г/см³, микротвёрдость 180–257 кг/мм². Люминесценция зональная, проявляется слабо-зеленоватым цветом. Кальцит с небольшим количеством пор хорошо полируется до стеклянного блеска с ровной поверхностью.

Стенки и перегородки камер кальцит-апатитового состава по толщине не превышают 0,8 мм, светло-серого и серого цвета, непрозрачные или слабопросвечивающие. Блеск стеклянный, матовый. Плотность 2,61–2,70 г/см³. Микротвёрдость стенок камер в среднем 152 кг/мм². Люминесценция слабая, зональная зеленоватым цветом.

Основная часть раковин, включающая жилые и разрушенные газовые камеры, выполнена фосфоритом. Фосфорит серого цвета, различных оттенков, редко чёрный в виде небольших локальных участков, разламывается с трудом, излом раковистый. Плотность – 2,32–2,40 г/см³. Микротвёрдость 167–228 кг/мм². Люминесценция слабая, зональная зеленоватым цветом. Фосфорит пористый, плохо полируется.

Пирит в аммонитах встречается в виде редкой мелкой вкрапленности. Редко встречаются хорошо видимые выделения пирита в фосфорите. В них пирит образует тонкие (0,1–1 мм) прожилки вдоль стенок и перегородок раковины, а также мономинеральные выделения до 1 см². Микротвёрдость пирита в среднем 1310 кг/мм².

Декоративность верхнеюрских аммонитов Ульяновской области невысокая, что ограничивает использование их в качестве ювелирно-поделочного материала. В ряде случаев изготавливают кабошоны в виде триплета с прокладкой из фольги, которая повышает их декоративность.

В прозрачных шлифах отчётливо проявлены стенки, перегородки, камеры, выполненные кальцитом и фосфоритом (рис. 3, А–В). Стенки аммонита толщиной 0,15–0,3 мм, перегородки – 0,03–0,06 мм, выполнены апатитом, занимающим краевые части, и смесью кальцита и апатита, выполняющих центральные части. Отдельные фрагменты стенок и перегородок выполнены преимущественно апатитом. Многие центральные фрагменты стенок и перегородок выполнены кальцитом, размер кристаллов которых соответствует их толщине. Соседние кристаллы имеют как близкую, так и различную ориентировку.

Неразрушенные камеры аммонита выполнены кальцитом. Кристаллы преимущественно изометричной и слабовытянутой формы, плотно сросшиеся, разноориентированные, размером от 0,1 до 1,5 мм. Структура гранобластовая (см. рис. 3, А, Б). Последовательного образования слоёв с различной структурой, характерной для многих объектов, не наблюдается. Количество пор и включений невелико. Их размер менее 0,01 мм. Наблюдаются фрагменты кальцита, содержащие большое количество мелких пор и включений, обуславливающие их непрозрачность. Для крупных кристаллов характерно волнистое угасание.

Разрушенные камеры выполнены фосфоритом, состоящим из большого числа мелких минерализованных раковин фоссилий, а также включений кварца, алюмосиликатов (см. рис. 3, В). Раковины фоссилий преимущественно вытянутой призматической формы, размером до 1 мм по длине и до 0,06 мм по ширине. Присутствуют раковины овальной и округлой формы диаметром до 0,1 мм. Минерализованы

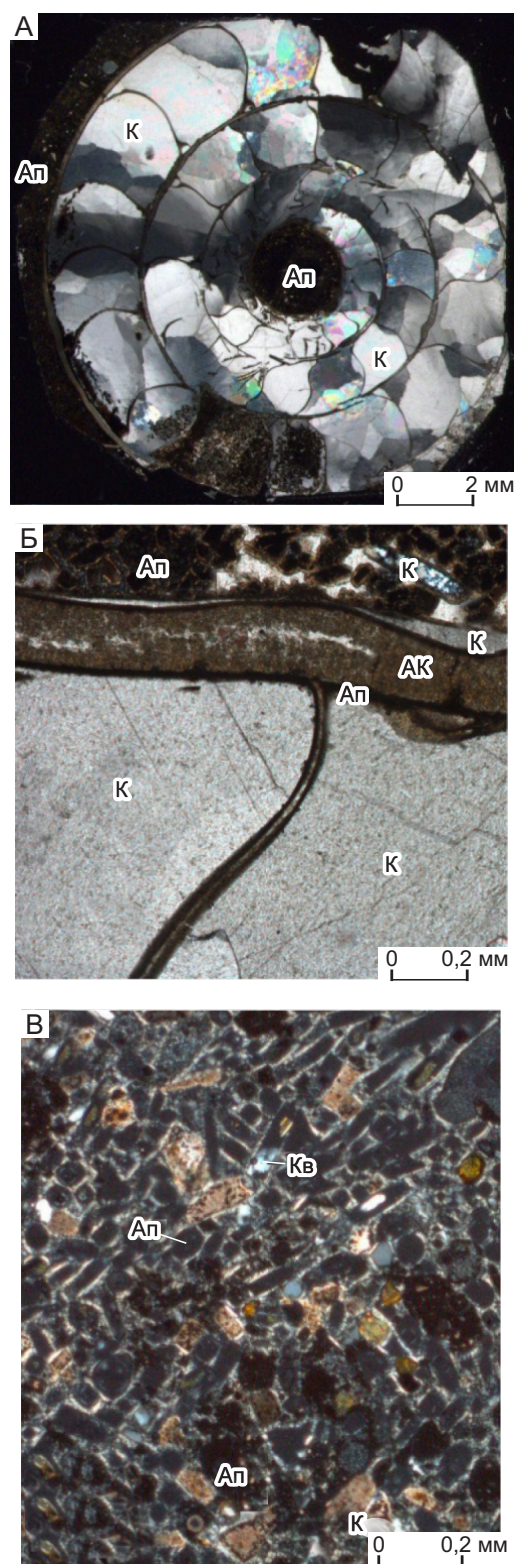


Рис. 3. Прозрачные шлифы аммонитов. Николи X:

А – общий вид продольного спила; Б – стенка, перегородки и камеры, выполненные кальцитом и фосфоритом; В – камера, выполненная фосфоритом; Ап – апатит, К – кальцит, АК – смесь апатита и кальцита, Кв – кварц

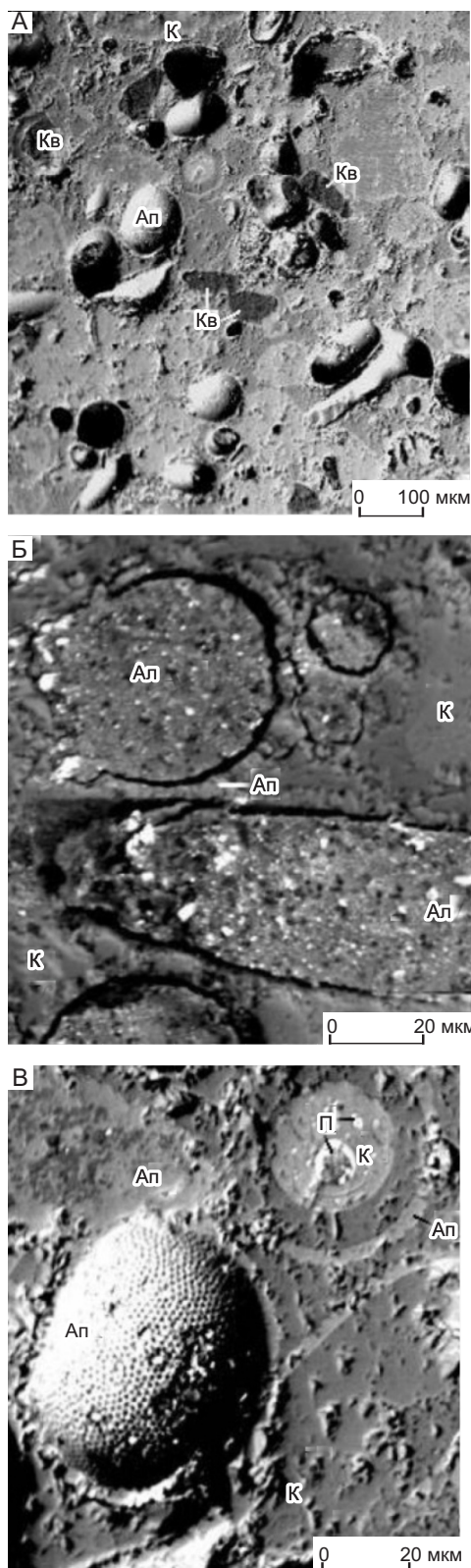


Рис. 4. Структура: фосфорита (А), фосфоритовых образований с включениями алюмосиликатов (Б) и кальцита (В). ОРЭ:

Ап – апатит, К – кальцит, Ал – алюмосиликаты, Кв – кварц, П – пирит

раковины преимущественно апатитом, часть из них – кальцитом, который занимает внутреннее пространство. Цемент фосфорита образован тонкокристаллическим апатитом и кальцитом. Кальцит образует небольшие фрагменты в фосфорите с размером кристаллов до 0,2 мм. Кристаллы изометричной формы, разноориентированы. Такие фрагменты более светлого цвета.

Включения кварца как овальной формы, так и угловатой. Размер их от 0,05 до 0,3 мм. Большинство алюмосиликатов имеет микронную размерность и в шлифе не диагностируется. Включения пирита микронного размера, иногда до 0,06 мм, фиксируются в стенках и перегородках раковины, вдоль их контактов в фосфорите. Фосфорит содержит большое количество пор.

Электронно-зондовые исследования. В ОРЭ отчётливо проявлена структура фосфорита, выполняющего камеры аммонита (рис. 4, А). Выделяются округлые образования, различные по составу и структуре (см. рис. 4, Б, В). Одна группа состоит из апатитовой тонкой (около 6 мкм) оболочки с внутренним выполнением преимущественно алюмосиликатами (см. рис. 4, Б). Другая группа округлых образований размером до 100 мкм преимущественно апатит-кальцитового состава с ячеистой структурой (см. рис. 4, В). Пирит присутствует в виде мелких (около 4 мкм), изометричных кристаллов. Кальцит является цементом. Размер ячеек в апатитовых образованиях 1–1,5 мкм. При ещё больших увеличениях (рис. 5, А) видно, что ячейки являются глобулами апатита в кальците.

В фосфорите, выполняющем камеры, присутствует органическое вещество в виде округлых обособлений до 20 мкм. Оно также выполняет более крупные участки сложной формы (см. рис. 5, Б). В фосфорите присутствуют включения ильменита изометричной формы размером до 25 мкм, подтверждаемые высокими содержаниями Ti, Fe и O (см. рис. 5, Б).

Кварц фиксируется в виде угловатых и округлых обломков от 50 до 150 мкм (см. рис. 4, А). В одном зерне кварца зафиксировано включение рутила квадратной формы размером 5 мкм (см. рис. 5, В). По данным РСМА, в нём фиксируются высокие содержания (в мас.%): Ti – 56,90, O – 42,00 и Fe – 0,40. В других участках фосфорита фиксируются включения алюмосиликатов размером до 150 мкм и частицы циркона размером около 7 мкм (см. рис. 5, Г). Циркон, по данным РСМА, содержит (в мас.%): Si – 14,90, Zr – 48,50, Hf – 1,50 и O – 34,40. Гипс присутствует в виде включений изометричной формы, размером до 150 мкм (рис. 6, А). В нём фиксируются содержания (в мас.%): S – 21,54, Ca – 27,97 и O – 43,40. Гипс замещается апатитом. Установлено включение гётита округлой формы размером 35 мкм

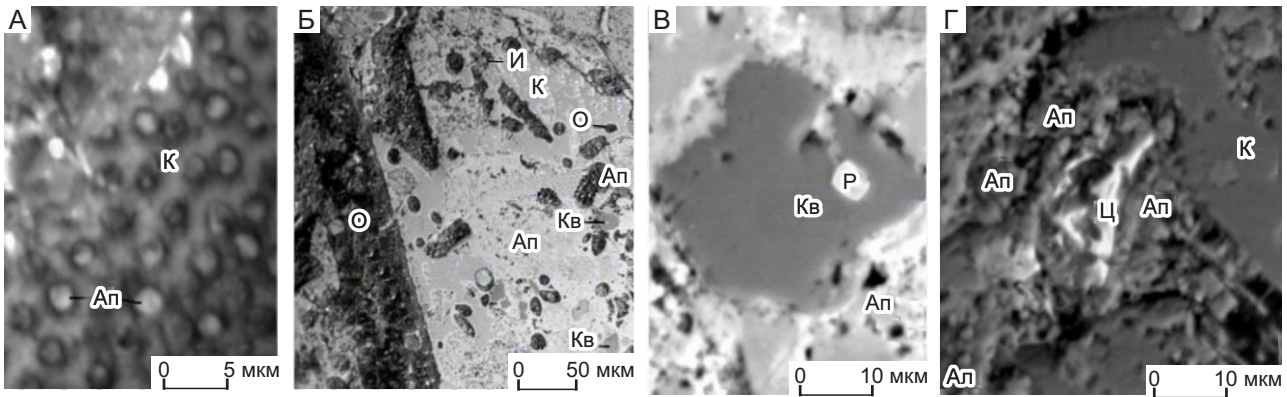


Рис. 5. Глобулярное строение образований (А); фосфорит с включениями: кварца (Кв), органического вещества (О), ильменита (И) (Б), кварца (Кв) и рутила (Р) (В), алюмосиликатов (Ал) и циркония (Ц) (Г). ОРЭ:

К – кальцит, Ап – апатит

(см. рис. 6, Б). Помимо высоких содержаний Fe и О в гётите фиксируется S, указывающая на присутствие пирита, за счёт которого он образовался.

Кальцит, выполняющий неразрушенные камеры аммонита в ОРЭ, монотонного серого цвета, указывающего на однородность его химического состава. В кальците фиксируются фрагментами большое количество мелких (1–10 мкм) пор, часто образующих цепочки по контактам кристаллов. Характерны включения апатита и пирита, расположенные вдоль контактов с перегородками и стенками аммонита (см. рис. 6, Б, В).

Стенка аммонита имеет различный минеральный состав. Выделяются фрагменты, состоящие преимущественно из кальцита. Апатит занимает узкие прерывистые краевые зоны. В них фиксируются иногда микронные включения органического вещества (см. рис. 6, В). Наиболее часто встречаются стенки аммонита, выполненные апатитом, занимающим внешние зоны, и кальцитом, выполняющим центральные зоны. На отдельных участках стенок апатит замещает кальцит. В результате образуется микронная смесь апатита и кальцита с большим количеством мелких пор и включений пирита (см. рис. 6, Б). Реже

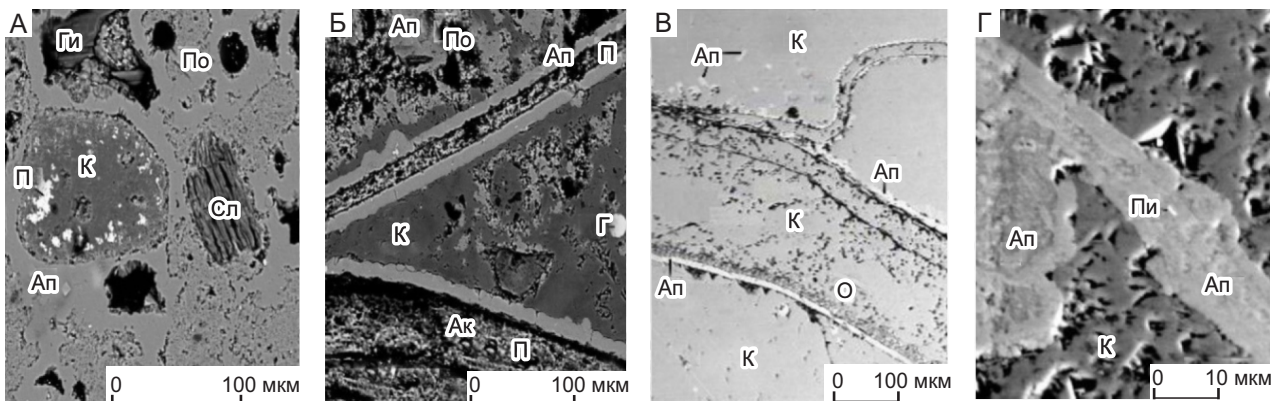


Рис. 6. Фосфорит с включениями слюды (Сл), гипса (Ги) (А); стенки и перегородки (П) аммонита в фосфорите и кальците (К), выполненные апатитом (Ап), кальцитом (К) и смесью апатита и кальцита (Ак) с включениями гётита (Г) (Б); преимущественно кальцитом (К) с включениями органического вещества (О) и пирита (Пи) (В, Г). ОРЭ:

По – поры

1. Химический состав кальцита в аммонитах, по данным РСМА

Содержание элемента, мас. %					
Mg	Mn	Fe	Sr	Ca	O
<u>0,00–0,31</u>	<u>0,00–0,36</u>	<u>0,00–1,86</u>	<u>0,00–0,13</u>	<u>36,16–38,91</u>	<u>14,89–17,46</u>
0,15	0,15	1,11	0,03	37,48	15,52

Примечание. Дробь: числитель – минимальные и максимальные значения, знаменатель – средние по 25 спектрам.

встречаются стенки и перегородки, выполненные преимущественно апатитом (см. рис. 6, Г).

Из элементов-примесей в кальците, выполняющем аммониты, фиксируются Mg, Mn и Fe, а в отдельных спектрах Sr (табл. 1). Кальцит, выполняющий перегородки, стенки, неразрушенные камеры и фосфорит, по содержанию элементов не разделяется.

В апатите из элементов-примесей фиксируются Na, Mg, Fe, F, Sr (табл. 2). Для элементов характерны значительные колебания содержаний в спектрах. Это обусловлено попаданием в спектр микровключений других минералов, что связано с тонкокристаллическим размером выделений апатита. По химическому составу апатит относится к гидроксипатиту. Значимых отличий в химическом составе апатита различных частей аммонита в пределах участка не наблюдается.

Химический состав органического вещества, присутствующего в фосфорите и стенках раковины, сложный. В нём фиксируются высокие содержания C и O и низкие Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Mn, Fe, Sr, что указывает на присутствие минеральных микровключений.

Сложный химический состав фиксируется и в алюмосиликатах, подтверждая их полиминеральность, установленную РКФА. Химический состав алюмосиликатов в аммонитах различных участков близок и характеризуется высокими содержаниями Fe, в среднем 11,5 мас.%. В отдельных спектрах фиксируются содержания (в мас.%): Sr – до 1,62, Y – до 2,2, Cl – до 0,15. Алюмосиликаты имеют микронную размерность, замещаются апатитом. В пирите элементы-

примеси не фиксируются. Для него характерны микронные выделения глобулярной формы, которые при росте приобретают кубический габитус. Пирит является более поздним минералом, образующимся в процессе замещения арагонита, алюмосиликатов, и располагается преимущественно в порах. Пирит замещается гётитом.

Электронно-микроскопические исследования позволили детализировать структуру основных элементов верхнеюрских аммонитов. Изученный методом РЭМ фрагмент включал стенку аммонита шириной около 490 мкм, состоящую из внешнего и внутреннего оборотов (рис. 7). Вдоль внешнего оборота развит фосфоритизированный прослой шириной 10–15 мкм, состоящий из слабовытянутых и округлых кристаллов апатита размером 2–3 мкм (см. рис. 7, А). В фосфоритизированном слое, помимо апатита, присутствуют мелкие кристаллики кальцита и пирита.

Основная часть стенки раковины как внешнего, так и внутреннего оборотов образована пластинчатыми кристаллами кальцита с ровной поверхностью и хорошо проявленной спайностью. Размер отдельных кристаллов около 30–50 мкм (см. рис. 7, Б). В поперечной проекции скола внутреннего оборота наблюдается более сложная тонкопластинчатая структура кальцита (см. рис. 7, В). Толщина отдельных пластин около 1 мкм, ориентировка их параллельная стенке раковины. В слое отчётливо фиксируются локальные участки мелких пластин, формирующих жгутовидные образования, ориентированные вкрест простирания слоя. Ширина пластин около 5 мкм

2. Химический состав апатита в аммонитах, по данным РСМА

Содержание элемента, мас. %						
Na	Mg	Fe	F	Ca	P	O
<u>0,00–1,91</u>	<u>0,00–0,34</u>	<u>0,00–1,40</u>	<u>0,00–2,11</u>	<u>31,75–37,97</u>	<u>12,04–17,06</u>	<u>31,23–38,04</u>
0,50	0,15	0,34	0,26	36,19	14,31	34,20

Примечание. Дробь: числитель – минимальные и максимальные значения, знаменатель – средние по 74 спектрам.

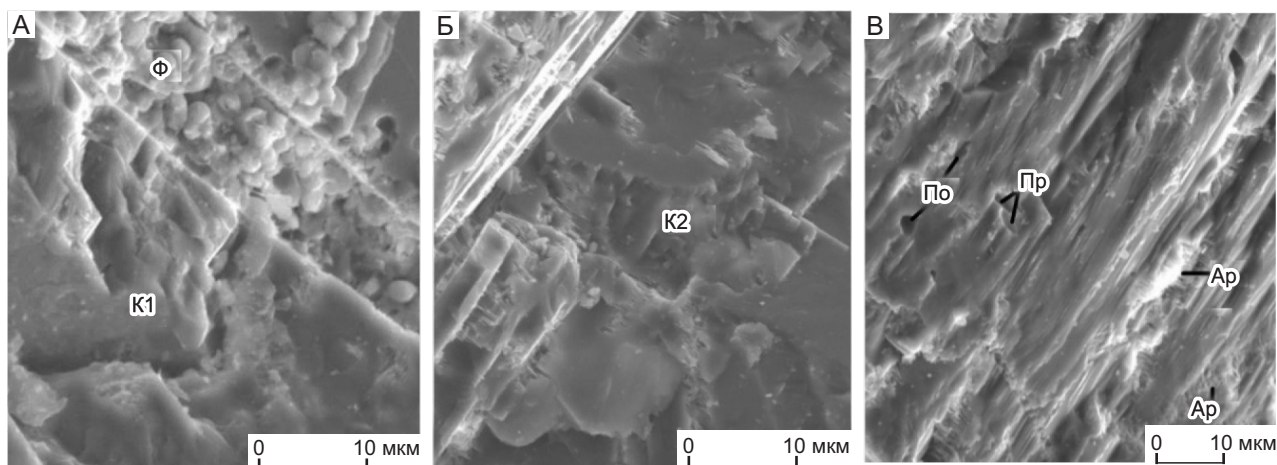


Рис. 7. Структура внешнего оборота стенки аммонита с фосфоритизированным (Ф) и кальцитовым (К1) слоями (А); внутренний кальцитовый оборот стенки аммонита с мелкокристаллическими призматическими кристаллами (К2) (Б) и унаследованной структурой арагонитовых пластинчатых (Ар) и призматических (Пр) слоёв (В). РЭМ:

По – поры

при толщине 0,5 мкм. Очевидно, что в этих локальных участках сохраняется исходная структура арагонитовых пластинчатых слоёв. Выделяются участки с трубчатой формой кристаллов, диаметром 3–4 мкм. В торцах кристаллов присутствуют поры размером 2–3 мкм (см. рис. 7, В). В этих участках сохраняется исходная структура арагонитовых призматических слоёв.

Фосфоритовый слой стенки аммонита, по данным ПЭМ, образован апатитом, отличающимся по морфологии и степени раскристаллизации. К первой раз-

новидности отнесена поверхность, сложенная мелкоколлоидными образованиями с различной степенью раскристаллизации. В них фиксируются короткостолбчатые таблитчатые кристаллы и сростки апатита, а также мелкие блоки, сложенные таблитчатыми выделениями (см. рис. 8, А). Размеры кристаллов апатита – 0,2–1 мкм, блоков – 2–4 мкм. На начальной стадии раскристаллизации коллоидного фосфатного вещества формируются округлые и слабоудлиненные обособления размером 0,2 × 0,5 мкм, напоминающие форму кристаллов (см. рис. 8, Б).

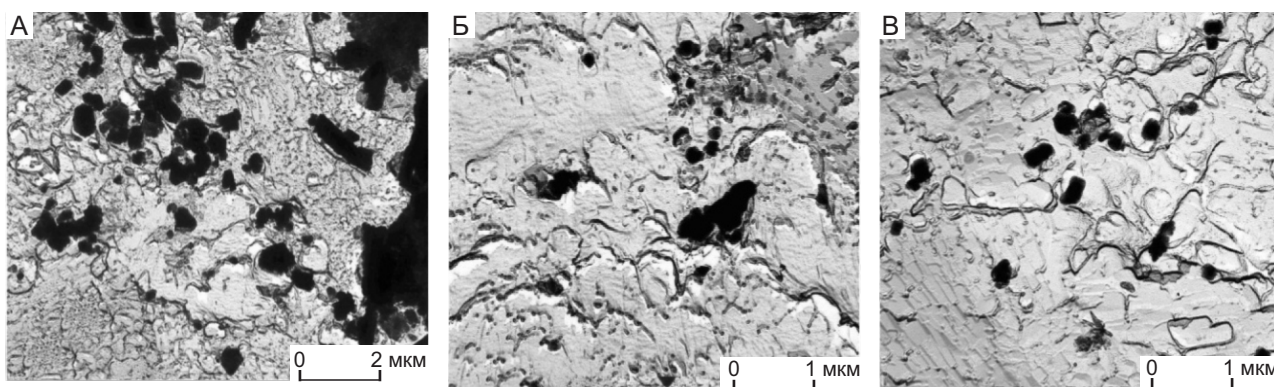


Рис. 8. Раскристаллизация фосфата кальция в агрегат мельчайших призматических и таблитчатых кристаллов апатита (А); начальная стадия раскристаллизации коллоидного фосфатного вещества с формированием округлых слабоудлиненных образований (Б); участок раскристаллизации фосфата кальция с образованием таблитчатых и призматических кристаллов апатита (В). ПЭМ

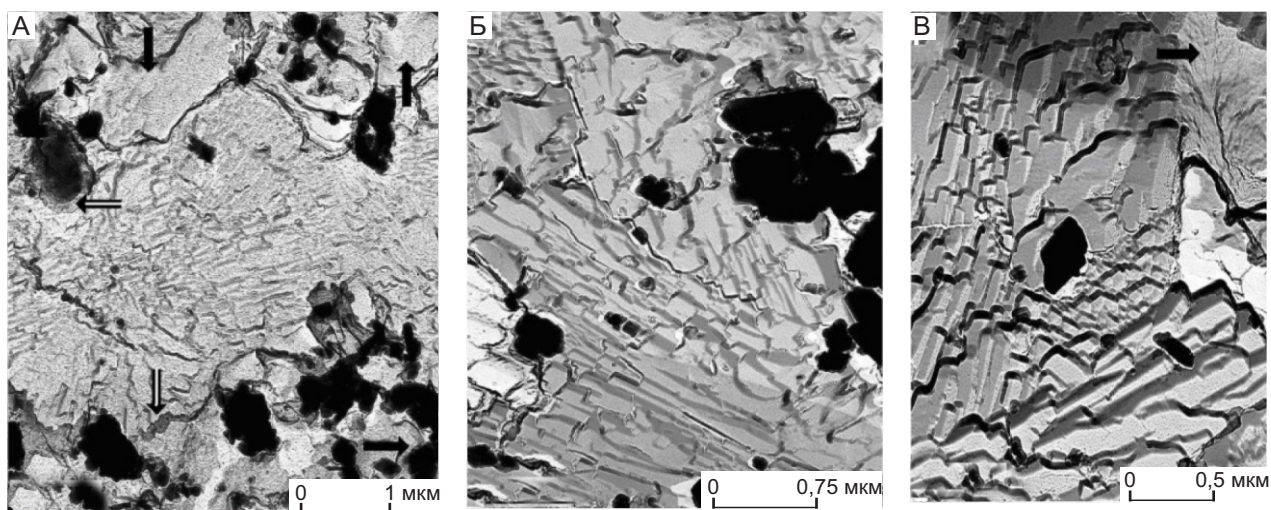


Рис. 9. Радиально-лучистые агрегаты апатита (показаны двойными стрелками) (А); блоки таблитчатых и призматических кристаллов апатита на участке раскристаллизации фосфата кальция (Б); сростки хорошо сформированных призматических кристаллов апатита с фрагментом колломорфного фосфата кальция (показан стрелкой) (В). ПЭМ

В дальнейшем формируются отчётливые таблитчатые и призматические формы кристаллов апатита (см. рис. 8, В), иногда образующие радиально-лучистые агрегаты (см. рис. 9, А).

Среди слабо раскристаллизованных мелкоколлоидных образований часто встречаются участки с хорошей раскристаллизацией фосфата кальция (см. рис. 9, Б). Такие участки сложены закономерным срастанием таблитчатых и призматических кристаллов, размеры которых варьируются в пределах 0,3–2 мкм. Как правило, рассматриваемые участки раскристаллизации разбиты на микроблоки с различной ориентировкой кристаллов апатита, отражающие исходную пластинчатую структуру арагонита раковины (см. рис. 9, В). В хорошо раскристаллизованных участках могут сохраняться реликты колломорфного фосфатного вещества.

Ко второй морфологической разновидности отнесены фрагменты, сложенные агрегатом мелкокристаллического апатита, образующие ячеистую структуру (см. рис. 10, А). Ячейки изометричной формы с неровными краями размером 0,8–2,5 мкм. Одни ячейки слабо раскристаллизованы, другие образованы призматическими кристаллами апатита размером до 0,2 мкм. Вероятно, подобная структура отражает строение исходной раковины аммонита.

Третья разновидность представлена относительно крупными (2–3 мкм) колломорфными образованиями с нечётко выраженными контурами и различной степенью раскристаллизации (см. рис. 10, Б, В). В одних участках в результате раскристаллизации формиру-

ются округлые обособления, в других – микронный апатит (см. рис. 10, Б). О хорошей раскристаллизации вещества свидетельствуют чёткие точечные МДК, полученные с извлечённых на реплику частиц выделений (см. рис. 10, Г). Завершается процесс раскристаллизации образованием слоёв таблитчатых кристаллов апатита (см. рис. 10, В). Отдельные кристаллы имеют ширину 0,4–0,8 мкм и толщину менее 0,1 мкм. Кристаллы плотно сросшиеся, имеют единую ориентировку, отражающую исходную структуру стенки аммонита.

Установленные факты свидетельствуют о преобразовании исходного арагонитового состава раковины с привнесением фосфора. На первом этапе образуется колломорфный фосфат кальция, раскристаллизовывающийся в микронный апатит, а затем кристаллы приобретают таблитчатую и призматическую форму. Процесс может носить и регрессионную направленность и приводить к раскристаллизации таблитчатых кристаллов апатита в мелкокристаллический агрегат. Выделенные различные морфологические разновидности структур связаны с особенностью строения исходной раковины аммонита и степенью раскристаллизации колломорфного фосфата кальция. С фрагментарно сохранившейся исходной структурой арагонитовых пластинчатых слоёв связана иризация стенок аммонита.

Выводы. В результате проведённых комплексных исследований верхнеюрских аммонитов Ульяновской области интерьерно-поделочного качества установлено, что они состоят преимущественно из кальцита

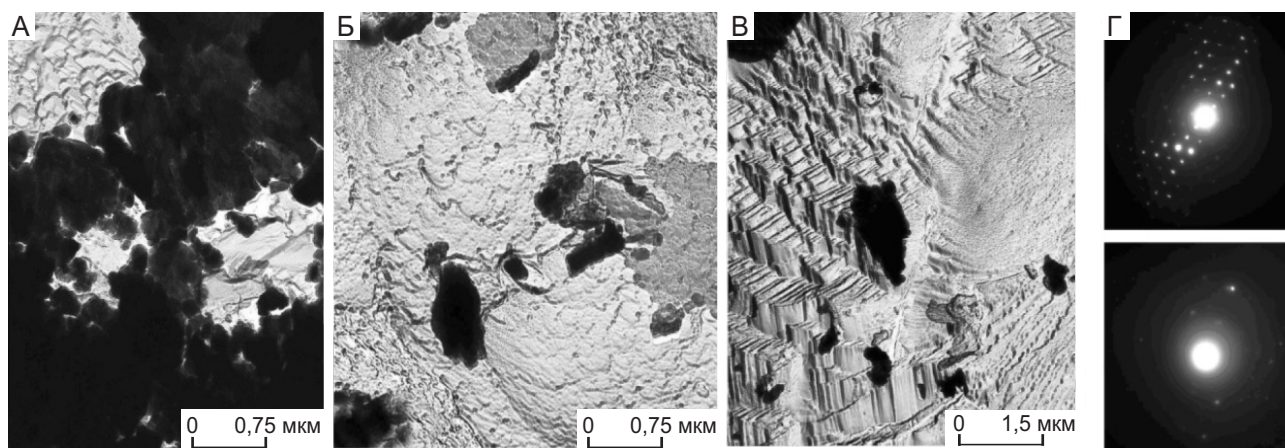


Рис. 10. Ячеистая структура мелкокристаллического апатита (А); раскристаллизация колломорфных образований фосфата кальция с формированием округлых выделений апатита (Б) и слоёв таблитчатых кристаллов апатита (В); МДК – апатита (Г). ПЭМ

и апатита. Кальцит выполняет перегородки и стенки аммонита, неповреждённые камеры, является цементом в фосфорите. Апатит слагает фосфатизированные камеры и вместе с кальцитом перегородки и стенки аммонита. В аммонитах установлены минеральные включения: кварц, плагиоклаз, гипс, пирит, цеолиты, гётит, органическое вещество, ильменит, рутил, циркон, связанный с фосфоритом. По минеральному составу аммониты выделены в кальцит-апатитовый тип. Из элементов-примесей в аммонитах фиксируются повышенные содержания Sr, Ba и Pb, а в кальците Fe.

Фоссилизация раковин аммонита проходила в результате последовательного выполнения жилых и разрушенных газовых камер фосфоритом, включающим минералы морского осадка и мелкие минерализованные раковины фоссилий. Неразрушенные газовые камеры выполнялись кальцитом. Существенного метасоматического замещения минералов в процессе минерализации не происходило.

Замещение исходного арагонита раковин апатитом происходило поэтапно. Первоначально образовался колломорфный фосфат кальция. На следующем этапе происходит его раскристаллизация в микронный апатит, а затем кристаллы приобретают таблитчатую и призматическую форму. Иризация перламутрового слоя аммонитов связана с микронными кристаллами апатита, сохранившими исходную структуру пластинчатых арагонитовых слоёв.

Установленный минеральный, химический состав аммонитов, включая элементы-примеси и микровключения, текстурные и структурные особенности, позволяет идентифицировать объект, оптимизиро-

вать технологию обработки, разработать методы облагораживания.

Декоративность верхнеюрских аммонитов невысокая, что ограничивает использование их в качестве ювелирно-поделочного материала. Плотный песчаник, насыщенный раковинами моллюсков может использоваться как облицовочный материал. Аммониты собирают в обнажениях оврагов, что не требует капитальных вложений и не нарушает экологию среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буканов В. В. Цветные камни и коллекционные минералы. Энциклопедия. – Прага : Гранит, 2008. – 419 с.
2. Петроченков Д. А. Структурные особенности и минеральный состав раковин готеривских аммонитов Ульяновской области // Известия вузов. Геология и разведка. – 2006. – № 5. – С. 26–30.
3. Петроченков Д. А., Барабошкин Е. Ю. Коллекционные, интерьерные и ювелирные аммониты из отложений нижнего апта Ульяновской области // Отечественная геология. – 2019. – № 1. – С. 79–88
4. Петроченков Д. А., Быховский Л. З. Ювелирно-поделочные аммониты: проблемы оценки и перспективы добычи // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2018. – № 4. – С. 15–22.
5. Рогов М. А. Стратиграфия нижеволжских отложений Русской плиты // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2002. – Т. 10, № 4. – С. 35–51.
6. Рогов М. А., Барабошкин Е. Ю., Гужиков А. Ю. [и др.] Границы юры и мела в Среднем Поволжье // Международная научная конференция по проблеме границы

юрской и меловой системы: путеводитель экскурсии. – Самара : ФГБОУ Сам ГТУ, 2015. – 130 с.

7. *Bockwinkel J., Becker R. T., Ebbighausen V.* Late Givetian ammonoids from Hassi Nebech (Tafilalt Basin, Anti-Atlas, Southern Morocco) // *Fossil Record*. – 2013. – Vol. 01.16 (1) 2013. – P. 5–65.
8. *Mychluk K.* Update on ammonite production from Southern Alberta, Canada // *Gems & Gemology*. – 2009. – Vol. 45, № 3. – P. 192–196.
9. *Walaszczyk I., Kennedy W. J., Dembicz K., Gale A. S., Praszlier T., Rasoamiramanana A. H., Randrianaly H.* Ammonite and inoceramid biostratigraphy and biogeography of the Cenomanian through basal Middle Campanian (Upper Cretaceous) of the Morondava Basin, western Madagascar // *Journal of African Earth Sciences*. – 2014. – Vol. 89. – P. 79–132.
4. *Petrochenkov D. A., Bykhovskiy L. Z.* Yuvelirno-podelochnyye ammonity: problemy otsenki i perspektivy dobychi [Jewelry and ornamental ammonites: problems of assessment and prospects for production]. *Mineral'nyye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye* [Mineral Resources of Russia. Economics and Management]. 2018, No. 4, P. 15–22. (In Russ.)
5. *Rogov M. A.* Stratigrafiya nizhnevolzhskikh otlozheniy Russkoy plity [Stratigraphy of the Lower Volgian deposits of the Russian Plate]. *Stratigrafiya. Geologicheskaya korrelyatsiya*, 2002, V. 10, No. 4, P. 35–51. (In Russ.)
6. *Rogov M. A., Baraboshkin Ye. Yu., Guzhikov A. Yu. [et al.]* Granitsy yury i mela v Srednem Povolzh'ye [Jurassic and Cretaceous boundaries in the Middle Volga region]. *Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya po probleme granitsy yurskoy i melovoy sistemy: putevoditel' ekskursii*, Samara, FGOBU Sam GTU publ., 2015, 130 p. (In Russ.)
7. *Bockwinkel J., Becker R. T., Ebbighausen V.* Late Givetian ammonoids from Hassi Nebech (Tafilalt Basin, Anti-Atlas, Southern Morocco). *Fossil Record*, 2013, Vol. 01.16 (1) 2013, P. 5–65.
8. *Mychluk K.* Update on ammonite production from Southern Alberta, Canada. *Gems & Gemology*, 2009, Vol. 45, No. 3, P. 192–196.
9. *Walaszczyk I., Kennedy W. J., Dembicz K., Gale A. S., Praszlier T., Rasoamiramanana A. H., Randrianaly H.* Ammonite and inoceramid biostratigraphy and biogeography of the Cenomanian through basal Middle Campanian (Upper Cretaceous) of the Morondava Basin, western Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*, 2014, Vol. 89, P. 79–132.

REFERENCES

1. *Bukanov V. V.* Tsvetnyye kamni i kollektsionnyye mineraly. *Entsiklopediya* [Colored stones and collection minerals. Encyclopedia]. Praga, Granit publ., 2008, 419 p. (In Russ.)
2. *Petrochenkov D. A.* Strukturnyye osobennosti i mineral'nyy sostav rakovin goterivskikh ammonitov Ul'yanovskoy oblasti [Structural features and mineral composition of the shells of the Hauterivian ammonites of the Ulyanovsk region]. *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*, 2006, No. 5, P. 26–30. (In Russ.)
3. *Petrochenkov D. A., Baraboshkin Ye. Yu.* Kollektcionnyye, inter'yernyye i yuvelirnyye ammonity iz otlozheniy nizh-