

Ювелирно-поделочные аммониты из отложений готерива Ульяновской области: минеральный состав, геммологические характеристики

Д.А.ПЕТРОЧЕНКОВ (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе» (ФГБОУ ВО МГРИ–РГГРУ); 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23)

На российский и мировой рынки поступают значительные объёмы изделий из аммонитов ювелирно-поделочного качества Ульяновской области. Аммониты связаны с отложениями готерива нижнего мела и состоят преимущественно из арагонита, кальцита и пирита. Стенки и перегородки раковин аммонитов сохранили исходный арагонитовый состав. Установлены также включения апатита, альгодонита, пиролюзита, гематита, гётита, кварца, ферригидрита, магнетита, оксида урана, вернадита, тодорокита, монацита, галлуазита, плагиоклаза, каолинита, глауконита, доломита, графита и органического вещества. Важную роль в образовании новых минеральных видов играли бактерии. Минерализация неразрушенных камер аммонита осуществлялась последовательным образованием слоёв кальцита, пирита без метасоматических замещений. Цвет слоёв кальцита определяется содержаниями Mn и Fe. Аммониты характеризуются высокой декоративностью и хорошими технологическими характеристиками, могут добываться в береговых обрывах и зоне пляжа р. Волга без горных выработок, не нарушая экологию.

Ключевые слова: аммонит, Ульяновская область, готеривский ярус, кальцит, пирит, арагонит, ювелирно-поделочные камни.

Петроченков Дмитрий Александрович
кандидат геолого-минералогических наук



p-d-a@mail.ru

Jewelry and ornamental ammonites from the deposits of the Hauterivian stage of the Ulyanovsk Region: Mineral composition, gemological characteristics

D.A.PETROCHENKOV (Russian State Geological Prospecting University (MGPI–RSGPU))

Significant volumes of products from ammonites of jewelry and ornamental quality of the Ulyanovsk region are entering the Russian and world markets. Ammonites are associated with the Lower Cretaceous Hauterivian deposits and consist mainly of aragonite, calcite and pyrite. The walls and partitions of the ammonite shells retained the original aragonite composition. Also established inclusions of apatite, algodonite, pyrolusite, hematite, goethite, quartz, ferrihydrite, magnetite, uranium oxide, vernadite, todorokite, monazite, halloysite, plagioclase, kaolinite, glauconite, dolomite, graphite and organic matter. An important role in the formation of new mineral species was played by bacteria. Mineralization of undamaged ammonite chambers was carried out by the sequential formation of calcite and pyrite layers without metasomatic substitutions. The color of calcite layers is determined by the contents of Mn and Fe. Ammonites are characterized by high decorativeness and good technological characteristics; they can be mined in the coastal cliffs and the beach area of the river Volga without mining, without violating the environment.

Key words: ammonite, Ulyanovsk region, Hauterivian stage, calcite, pyrite, aragonite, jewelry and ornamental stones.

На мировом рынке широко представлены интерьерные аммониты, а также ювелирные и сувенирные изделия из них [7]. Основными поставщиками аммонитов на мировой рынок являются Мадагаскар [12, 13], Марокко [9], Канада [10, 11]. В Российской Федерации известны аммониты интерьерного и ювелирно-поделочного качества из Ульяновской, Рязанской, Саратовской областей, севера Красноярского края, республик Дагестан и Адыгея [3, 5–7]. Основной объём аммонитов добывается из отложений готеривского яруса нижнего мела в окрестностях г. Ульяновск на правом берегу р. Волга.

Готеривский ярус представлен верхним подъярусом, разделённым на три зоны [1, 2, 4].

Нижняя зона (*Speetonicer* *versicolor*) мощностью 18–20 м сложена тёмно-серыми, местами почти чёрными плотными глинами с конкрециями мергеля. Глины, как правило, сильно загипсованы. Остатки аммонитов обнаружены как в конкрециях,

так и в глинах. Встречаются два рода аммонитов: *Speetonicer* и *Simbirskites* (рис. 1, А, Б).

Средняя зона (*Milanowskia speetonensis*) представлена маломощными (3–4 м) тёмно-серыми глинами с карбонатными конкрециями, реже – септариями. Комплекс аммонитов более разнообразный: *Milanowskia*, *Craspedodiscus*, *Simbirskites* (см. рис. 1, Б–Г).

Верхняя зона (*Craspedodiscus discofalcatus*) сложена также тёмно-серыми, но более плотными глинами, при выветривании распадающимися на угловатые обломки с раковистым изломом. В верхней части разреза расположен горизонт песчанистых глин мощностью 0,5 м с прослоями гравия, фосфатов и обугленной древесины. В отложениях встречаются анкерит-кальцит-сидеритовые конкреции. Мощность зоны около 20 м. Аммониты относятся к родам *Simbirskites* и *Craspedodiscus* (см. рис. 1, Б, В).



Рис. 1. Аммониты родов: *Speetonicer* (А), *Simbirskites* (Б), *Craspedodiscus* (В) и *Milanowskia* (Г)

Аммониты ювелирно-поделочного качества встречаются только в известковистых конкрециях, а аммониты, раздавленные, пиритизированные, не представляющие интереса в качестве ювелирно-поделочного материала, расположены непосредственно в глинах.

Конкреции с аммонитами часто имеют уплощённую форму. Их фрагменты иногда видны на дневной поверхности, что существенно облегчает поиск. Собирают конкреции с аммонитами в осыпях береговых обрывов и зоне пляжа на достаточно протяжённом (около 8 км) участке от п. Новая Беденьга до п. Поливно. Специализированные поисковые и оценочные работы на объекте не проводились, поэтому установить точную стратиграфическую привязку найденных аммонитов не представляется возможным. Предположительно аммониты ювелирно-поделочного качества связаны с нижней зоной. Горные выработки при поисках аммонитов не применяются, что существенно снижает материальные затраты и не нарушает экологию.

Методы исследований. Комплекс исследований аммонитов проводился на кафедре минералогии и геммологии ФГБОУ ВО РГГРУ, в ФГБУ «ВИМС» и ФГБУН ИГЕМ (РАН) и включал в себя определение плотности, микротвёрдости, люминесценции, количественное определение химического и минерального составов, оптико-петрографические, электронно-зондовые и электронно-микроскопические исследования.

Количественное определение химического состава аммонитов выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА). Минеральный состав установлен рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА) на установке «X'Pert PRO». Микротвёрдость определялась на микротвердометре «ПМТ-3» с нагрузкой массой 50 г и экспозицией 15 сек для арагонита, кальцита, мергеля и массой 100 г и экспозицией 15 сек для пирита. Плотность образцов исследовалась гидростатическим методом на электронных весах «Sartorius Gem G150D». Люминесценция изучалась под ультрафиолетовой лампой «Multispec System Erickhorst» с $\lambda=254$ и 365 нм. Электронно-зондовые исследования выполнены на микроанализаторе «Jeol JXA-8100», позволяющем получить химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), провести анализ образцов в обратно-рассеянных электронах (ОРЭ). Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. Электронно-микроскопическое изучение образцов проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «Tesla BS-301», оснащённом энергодисперсионным спектрометром, позволяющим 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. В аммонитах ювелирно-поделочного качества отчётливо проявлены структурные элементы раковин: стенки и перегородки, жилые и разрушенные камеры, выполненные мергелем, и неразрушенные газовые камеры, выполненные кальцитом и пиритом. По данным РКФА, основными минералами, образующими раковину аммонитов, являются (в масс.%): кальцит – 68–85, пирит – 10–30, арагонит – 5–10. Перламутровый слой внешней стенки аммонита состоит из (в масс.%): арагонита – 78, кальцита – 6, доломита – 1, пирита – 12, гематита – 3. Неразрушенные газовые камеры сложены (в масс.%): кальцитом – 84, пиритом – 6, арагонитом – 9, шабазитом – 1. В мергеле, выполняющем жилые и разрушенные камеры, фиксируются (в масс.%): кальцит – 78, гидрослюда – 9, кварц – 4, пирит – 5, плагиоклаз – 3, калиевый полевой шпат – 1, каолинит и рентгеноаморфная фаза (РАФ) – следы. Аморфная фаза, в которой обнаружен углерод, связана с органическим веществом. Минеральный состав указывает на высокую степень сохранности арагонита стенок и перегородок аммонита. Из элементов-примесей в аммоните зафиксированы повышенные содержания в среднем (в масс.%): Sr – 0,080 и Ba – 0,009.

Анализ большого количества аммонитов показал, что их минеральный состав может существенно меняться, но основными минералами, выполняющими раковины, остаются кальцит и пирит. Исходный арагонит стенок и перегородок сохраняется, что позволяет выделить аммониты ювелирно-поделочного качества из отложений готерива в кальцит-пиритовый минеральный тип [6]. В отложениях готерива локальных зон встречается небольшое число аммонитов, в которых наряду с кальцитом и пиритом в значительных количествах присутствует гипс. Размер его кристаллов достигает 10 мм. Гипс обладает низкой твёрдостью и совершенной спайностью, которая не позволяет использовать такие аммониты в качестве ювелирно-поделочного материала, в связи с чем они в данной статье не рассматриваются.

Стенки и перегородки раковин бесцветные или светло-серого цвета с перламутровым или стеклянным блеском, слабопросвечивающие. Плотность – 2,70–2,75 г/см³, микротвёрдость в среднем составляет 195 кг/мм². Люминесценция не наблюдается.

Кальцит, выполняющий камеры аммонитов, коричневого, оранжевого, жёлтого, белого и серого цветов различных оттенков и насыщенности. Текстура заполнения блочно-мозаичная, сферолитовая,

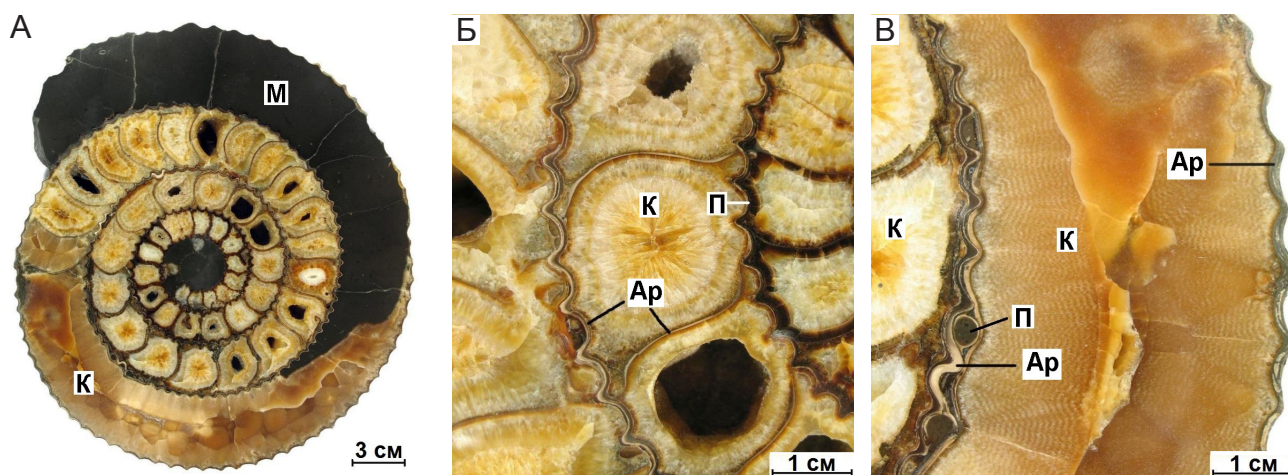


Рис. 2. Аммонит рода *Speetoniceras* (А); фрагменты детализации (Б–В):

М – мергель; К – кальцит; Ар – арагонит; П – пирит

массивная (рис. 2). Цвет кальцита и текстурные особенности заполнения могут существенно меняться даже в соседних камерах. На отдельных участках перегородки камер бывают разрушены, и их фрагменты хаотически распределены внутри неё, образуя брекчиевую текстуру. Часто камеры заполнены кальцитом частично, иногда он полностью отсутствует (см. рис. 2, А, Б). Слои кальцита тёмно-коричневого цвета – непрозрачные, а оранжевого и жёлтого цветов – полупрозрачные. Плотность кальцитовых агрегатов – 2,65–2,75 г/см³, что в среднем соответствует плотности кристаллов кальцита. Микротвёрдость кальцита составляет 235–301 кг/мм², что несколько выше микротвёрдости арагонита. Корич-

невые, реже светло-жёлтые слои кальцита люминесцируют при $\lambda=254$ нм зеленоватым, иногда голубоватым цветом, при $\lambda=365$ нм свечение проявлено ярче.

Пирит образует слои шириной от 0,5 до 5 мм, располагающиеся, как правило, параллельно и на некотором удалении от стенок и перегородок. Широкие пиритовые слои характерны для внешних стенок раковин. Пирит на внешней поверхности раковин аммонитов, а также на стенках камер, когда отсутствует кальцит, образует сростки и агрегаты мелких кристаллов различной формы (рис. 3). Кристаллы пирита могут покрывать поверхность камер частично (см. рис. 3, А) или полностью (см. рис. 3, Б, В). Размер

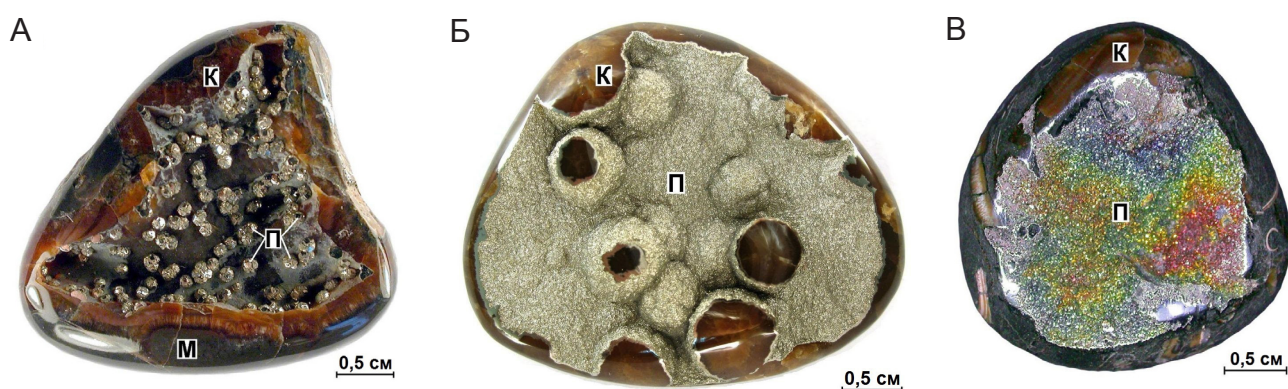


Рис. 3. Кабошоны из фрагментов камер аммонитов с различными формами и окраской кристаллов пирита:

К – кальцит; П – пирит; М – мергель

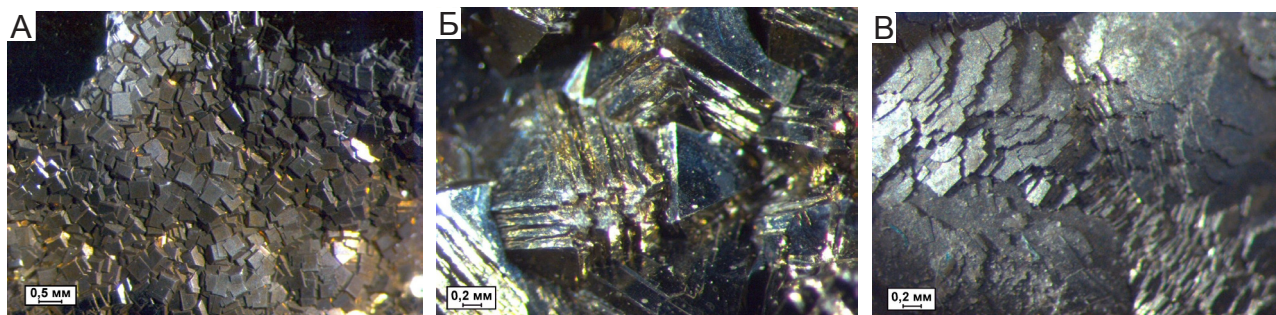


Рис. 4. Кубическая (А), октаэдрическая (Б), пластинчатая (В) формы кристаллов пирита

кристаллов от 0,1 до 1 мм. Наиболее часто встречается пирит кубического габитуса (рис. 4, А), реже октаэдрического, как правило, не чётко выраженного (см. рис. 4, Б, В). Иногда наблюдаются сложные почковидные образования, сочетающие кубическую и октаэдрическую формы кристаллов.

Цвет кристаллов пирита жёлтый, светло-жёлтый с металлическим блеском (см. рис. 3, А, Б). Кристаллы, покрытые оксидными плёнками, имеют бурый, серый, серо-коричневый цвета и матовый блеск. В редких случаях пирит, выполняющий стенки камер, красного, жёлтого, зелёного, голубого и фиолетового цветов, обусловленных интерференционной окраской полиминеральных плёнок на поверхности кристаллов (см. рис. 3, В). Распределение цвета зонально-пятнистое. Плотность пиритовых агрегатов составляет 4,5–4,8 г/см³, что несколько ниже, чем в кристаллах. Микротвёрдость от 824 до 1290 кг/мм², преимущественно от 1150 до 1200 кг/мм². Люминесценция пиритовых прожилок не наблюдается.

Мергель, выполняющий жилые и разрушенные камеры, плотный (разламывается с трудом), с раковистым изломом. Цвет серый, тёмно-серый, иногда чёрный. Средняя плотность составляет 2,85 г/см³. Микротвёрдость от 187 до 201 кг/мм². Мергель не люминесцирует. Раковины, выполненные мергелем полностью, как ювелирно-подолочный материал интереса не представляют.

Арагонит преимущественно хорошо сохранился и содержит незначительное количество пор (см. рисунки 5 и 6, А). Отдельные фрагменты арагонитовых слоёв частично разрушены и содержат большое количество трещин и пор (см. рис. 5, Б, В). В них фиксируется пирит как в виде хорошо оформленных кристаллов кубического габитуса, так и сростков дисперсных кристаллов глобулярной формы (см. рис. 6, Б).

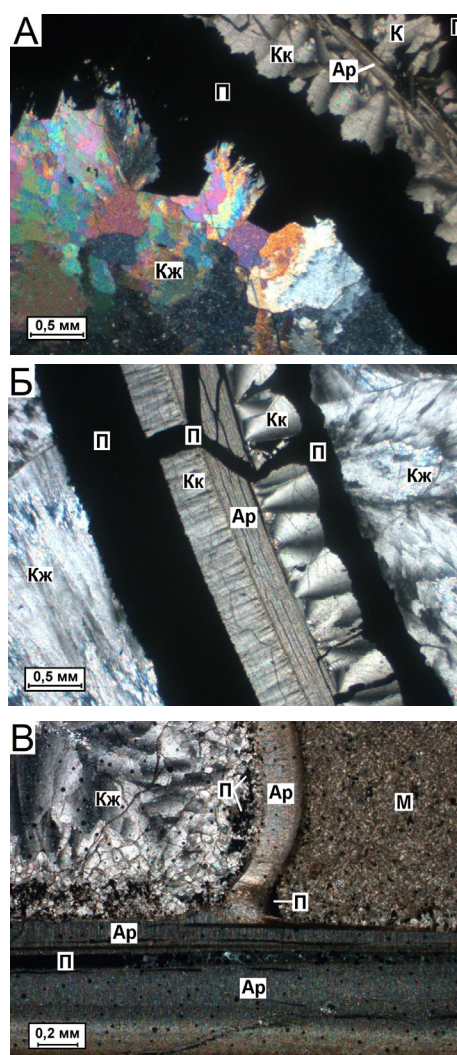


Рис. 5. Прозрачные шлифы различных типов минерализации камер аммонитов (А–В):

Ар – арагонит перегородки и стенки раковины; Кк – тёмно-коричневый непрозрачный кальцит; Кж – светло-жёлтый просвечивающий кальцит; П – пирит; М – мергель; николи X

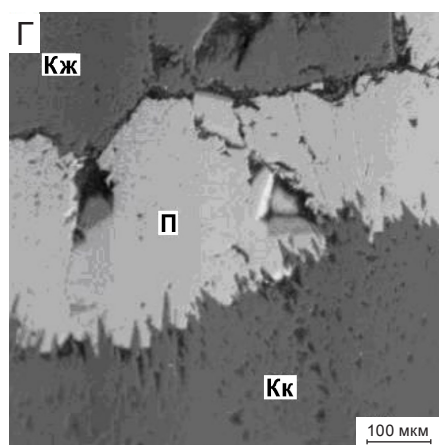
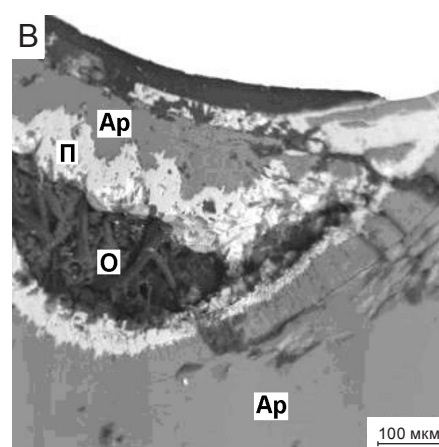
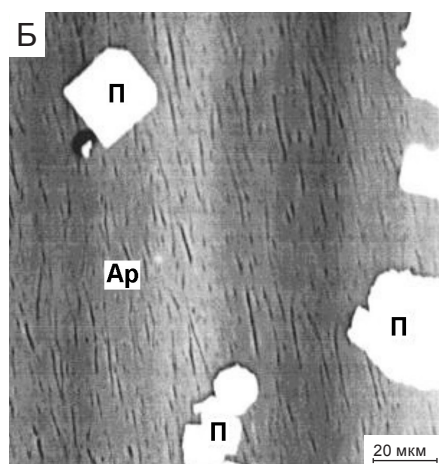
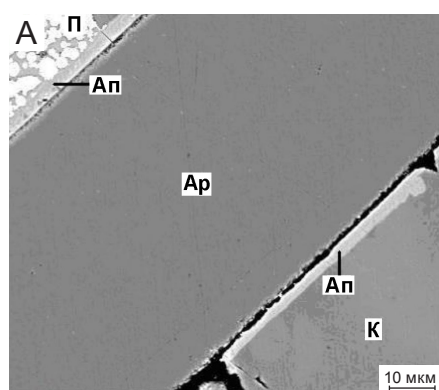


Рис. 6. Стенка раковины (А); арагонитовые слои с включениями пирита (Б) и органического вещества (В); прожилок пирита на контакте со светло-жёлтым (Кж) и коричневым (Кк) кальцитом (Г); микрозонд, ОРЭ:

Ар – арагонит; К – кальцит; П – пирит; Ап – апатит; О – органическое вещество

В отдельных порах и трещинах фиксируется также органическое вещество. Более крупные выделения органического вещества имеют пористую структуру и сопровождаются пиритом, иногда образующим достаточно широкие слои (см. рис. 6, В). Фрагменты арагонитовых слоёв с органическим веществом и пиритом в образце тёмноокрашенные. Арагонит, образующий стенки и перегородки аммонита, сохранил исходную структуру пластинчатых и призматических слоёв [5].

Химический состав арагонитовых слоёв, по данным РСМА, однороден. Из элементов-примесей в них фиксируются содержания Sr (0,1–0,5 масс.%) и в отдельных спектрах содержания Mg, Mn, Fe, P (менее 0,1 масс.%), связанные с процессом замещения. Стронций является характерным элементом арагонита и отсутствует в кальците, выполняющем камеры раковин (см. таблицу).

Вдоль контакта арагонитовых слоёв формируются мелкие (до 10 мкм) выделения пирита и апатита глобулярной формы (см. рис. 6, А). Апатит диагностирован по содержанию (в масс.%): P – 12, Ca – 35 и O – 30. В нём также фиксируются повышенные содержания (в масс.%): Na – 0,7, Mg – 0,2, Mn – 0,2 и Fe – 0,3.

Как правило, по обе стороны к арагонитовой перегородке раковины примыкают слои тёмно-коричневого непрозрачного кальцита шириной 0,5–0,8 мм (см. рис. 5, А, Б), имеющие симметричное строение. Слои содержат большое количество мелких (до 50 мкм) пор и состоят из сросшихся слабоудлинённых блоков кальцита, занимающих практически всю их ширину. Для блоков кальцита характерно веерное угасание и интерференционные фигуры в виде «креста», что соответствует базальным срезам. Центр «креста» расположен у края арагонитового прожилка (см. рис. 5, Б). Кальцитовые блоки состоят из мелких (0,05–0,1 мм) игольчатых, длиннопризматических кристалликов, образующих радиальнолучистые, сноповидные агрегаты с центрами кристаллизации, расположенными на арагонитовой стенке раковины. В процессе образования слоя происходило срастание удлинённых мелких кристалликов, благодаря которым наблюдается веерное угасание. Контакт с последующим пиритовым слоем неровный, зубчатый (см. рис. 6, Г).

Химический состав кальцита аммонита. По данным РСМА

Характеристика кальцита	Содержание элемента, масс. %				
	Mg	Mn	Fe	Ca	O
Коричневый просвечивающий, в камерах (16)	<u>1,05–1,63</u> 1,25	<u>0,51–1,62</u> 0,84	<u>0,11–0,32</u> 0,24	<u>34,85–35,71</u> 35,36	<u>14,29–15,89</u> 15,06
Светло-жёлтый, жёлтый полупрозрачный, в камерах (22)	<u>0,61–1,84</u> 1,12	<u>0,53–2,15</u> 1,14	<u>0,62–2,74</u> 1,25	<u>33,61–37,33</u> 35,64	<u>14,58–16,12</u> 15,96
Тёмно-коричневый непрозрачный, в камерах (18)	<u>0,55–1,63</u> 0,98	<u>0,22–0,95</u> 0,33	<u>0,09–0,24</u> 0,12	<u>34,23–37,01</u> 36,24	<u>14,12–16,08</u> 15,84
В мергеле (6)	<u>0,82–0,95</u> 0,86	<u>2,04–2,35</u> 2,22	<u>0,21–0,44</u> 0,33	<u>34,61–35,59</u> 34,97	<u>15,80–17,40</u> 16,86

Примечание. Над чертой – минимальные и максимальные, а под чертой – средние значения; в скобках – число спектров.

В отдельных фрагментах аммонитов встречаются слои кальцита шириной около 0,4 мм, образованные мельчайшими удлинёнными призматическими кристалликами, имеющими близкую ориентировку, перпендикулярную арагонитовому слою (см. рис. 5, Б). В других фрагментах вдоль арагонитовых перегородок и стенок раковины расположены узкие (около 0,1 мм) прожилки мелкозернистого (0,05–0,1 мм) кальцита изометричной формы с включениями дисперсного пирита (см. рис. 5, В).

Пиритовые слои также расположены симметрично относительно арагонитовой перегородки раковины. Ширина их обычно от 0,5 до 1 мм, на внешних стенках раковин возрастает до 5 мм. Кристаллы сильно удлинённой формы: длина 200–300 и ширина 20–35 мкм (рис. 7, А, Б). Прослеживается ориентировка кристаллов, перпендикулярная арагонитовой перегородке раковины. На гранях кристаллов присутствует штриховка, в слое практически отсутствуют микротрещины и микропоры. При больших увеличениях наблюдаются следы коррозии поверхности кристаллов (см. рис. 7, В). Этот факт указывает на частичное разрушение пиритового слоя после его формирования при более позднем заполнении камер раковин кальцитом.

Контакт с последующим кальцитовым слоем обусловлен формой и размером кристаллов пирита (см. рис. 6, Г). Пирит часто выполняет трещинки, пересекающие арагонитовые и примыкающие к ним кальцитовые слои. Контакт таких пиритовых прожилков чёткий, ровный (см. рис. 5, Б). В отдельных фрагментах раковины наблюдаются тонкие зоны кальцита с мелкими кристалликами пирита, не образовавшими мономинеральные слои. Слои пирита в обратно-

рассеянных электронах однородны, содержат небольшое количество мелких пор (см. рис. 6, Г). Сумма содержаний S и Fe близка к 100 масс.%, из элементов-примесей зафиксирован As с содержанием до 0,12 масс.%. Из приведённых фактов следует, что слои пирита формировались в результате последовательной кристаллизации его кристаллов без метасоматического замещения ранее образованного кальцита. Кристаллы пирита начинали формироваться на окончаниях и в промежутках кристаллов кальцита, обусловив зубчатый контакт слоёв.

Завершающий этап заполнения камер раковины кальцитом начинается из центров кристаллизации, расположенных на ранее образованных пиритовых, реже кальцитовых слоях. Кристаллы кальцита удлинённо-призматической формы, при срастании образуют изометричные блоки размером 1–3 мм (см. рис. 5). Блоки состоят из нескольких удлинённых плотно сросшихся кристаллов кальцита близкой ориентировки, что обуславливает их ровное угасание; блоки разноориентированы. Это подтверждается в шлифах различными углами угасания и интерференционными окрасками. В кальците отмечаются редкие кристаллы пирита кубического габитуса, размером до 0,5 мм. Зоны светло-коричневого непрозрачного кальцита содержат большое количество мелких пор, которые обуславливают рассеивание проходящего света. Участки, образованные крупными кристаллами близкой ориентировки, с небольшим количеством пор имеют более высокую прозрачность и расположены в центральных частях камер.

В кальците из элементов-примесей, по данным РСМА, фиксируются устойчивые содержания Mg,

Mn, Fe. Разноокрашенные слои кальцита характеризуются различными содержаниями этих элементов. Кальцит коричневый, просвечивающий, содержит в среднем (в масс.%): Mg – 1,25, Mn – 0,84 и Fe – 0,24; светло-жёлтый, жёлтый полупрозрачный: Mg – 1,12, Mn – 1,14 и Fe – 1,25; тёмно-коричневый непрозрачный примыкающий к перегородкам: Mg – 0,98, Mn – 0,33 и Fe – 0,12 (см. таблицу).

Мергель состоит из включений полиминерального состава, сцементированных кальцитом с пелитовой структурой и размером кристаллов 7–15 мкм (см. рисунки 5, В и 7, Г). Микротрещины в мергеле выполнены разноориентированными кристаллами кальцита изометричной формы. В кальците, слагающем мергель, из элементов-примесей фиксируются содержания (в масс.%): средние Mg – 0,86, высокие Mn – 2,22 и относительно низкие Fe – 0,33 (см. таблицу). Из минеральных включений в мергеле по элементному составу выделены пирит, кварц, гидроксиды железа, алюмосиликаты, карбонаты марганца. Характерно большое количество кристалликов пирита, который начинает формироваться в виде глобул размером 0,5 мкм. Их срастание образует уже

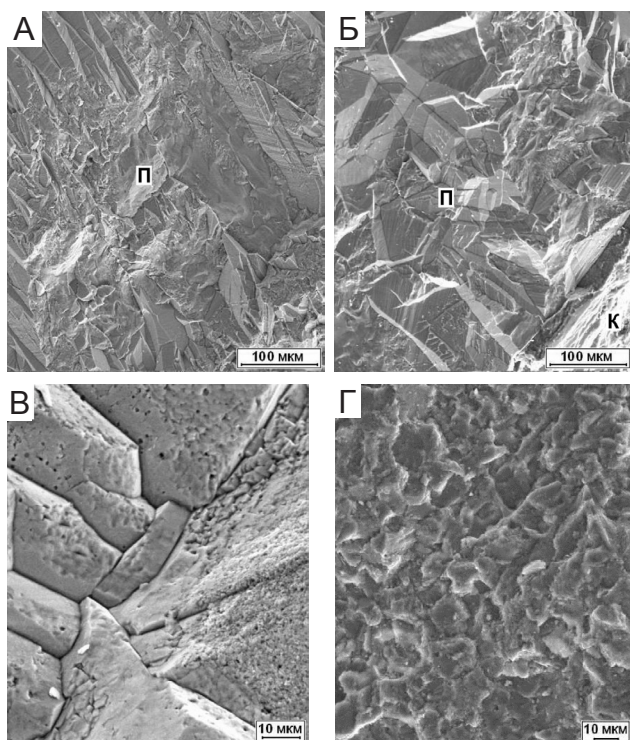


Рис. 7. Структура пиритового слоя на различных участках (А, Б); корродированная поверхность кристаллов пирита (В); структура мергеля (Г); РЭМ:

К – кальцит; П – пирит

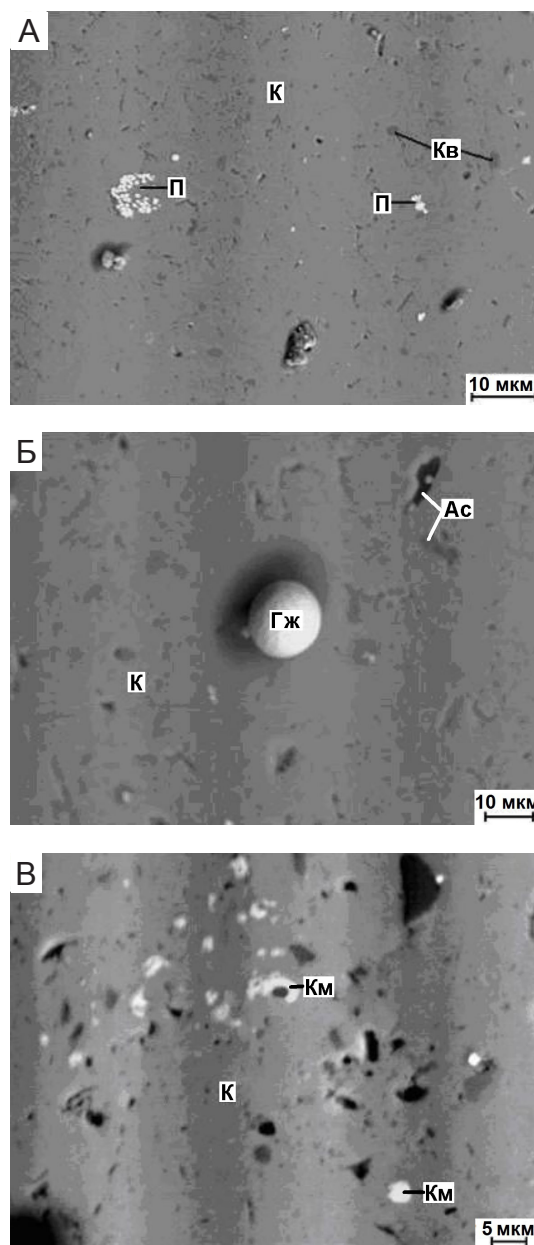


Рис. 8. Включения в кальците (К) пирита (П), кварца (Кв) (А), алюмосиликатов (Ас), гидроксидов железа (Гж) (Б) и карбонатов марганца (Км) (В); микрозонд, ОРЭ

большой кристалл (рис. 8, А). Размер кристалликов кварца составляет 1–2 мкм. Выделена глобула величиной 15 мкм, состоящая из гидроксида железа (см. рис. 8, Б), сформировавшаяся, вероятно, в результате окисления пирита. Алюмосиликаты имеют сложную форму и размер до 12 мкм (см. рис. 8, Б). Карбонаты марганца образуют мелкие изометричные кристаллы величиной 3 мкм (см. рис. 8, В).

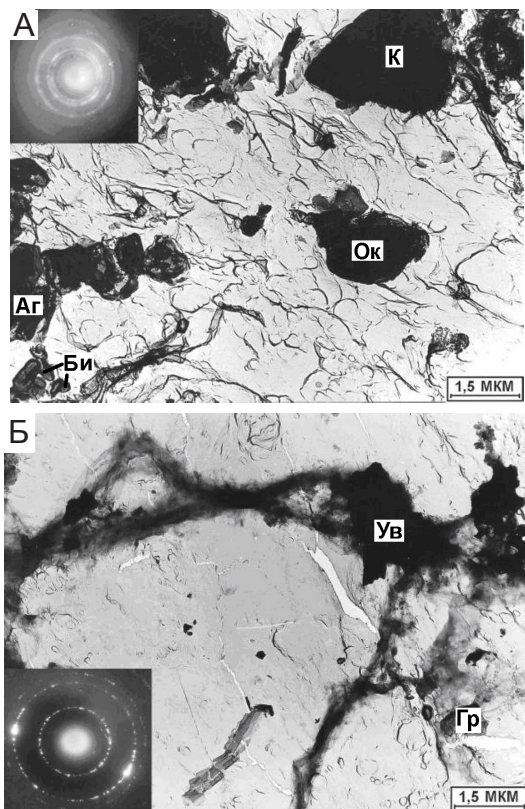


Рис. 9. Матрица кальцита (К) с микровключениями альгодонита (Аг), оксида кальция (Ок), бактерий, импрегнированных оксидом кальция (Би) (А), графита (Гр) и углеродистого вещества (Ув) (Б); МДК оксида кальция (А) и графита (Б); ПЭМ

Электронно-микроскопическими исследованиями на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что наиболее сложный минеральный состав микровключений имеют частично или полностью замещённые арагонитовые стенки и перегородки раковин и примыкающие к ним слои кальцита. Определяющую роль в процессе разрушения арагонитовых слоёв и формировании новых минеральных видов, несомненно, играли бактерии.

При разрушении исходных слоёв арагонита происходило перераспределение вещества с формированием других минеральных фаз. На одном из таких участков выделена частица, которая даёт МДК оксида кальция (рис. 9, А). Её кольцевая структура указывает на тонкодисперсность образования. На данном участке зафиксированы бактерии, импрегнированные оксидом кальция, и частичка альгодонита с нечётко выраженной гексагональной формой. На поверхности крупнокристаллического кальцита выделено жгутовидное образование слабонакристаллизованного углеродистого вещества, в пределах которого установлена тонкодисперсная частица графита размером 0,6 мкм, подтверждаемая МДК (см. рис. 9, Б). Поскольку вмещающие породы не претерпели необходимых условий для образования графита, можно предположить, что это одна из разновидностей шунгита.

На участке образца, сильно изменённом вторичными процессами, наблюдаются колломорфные и мелкозернистые выделения, состоящие преимущественно из оксида кальция (рис. 10). На этом участке

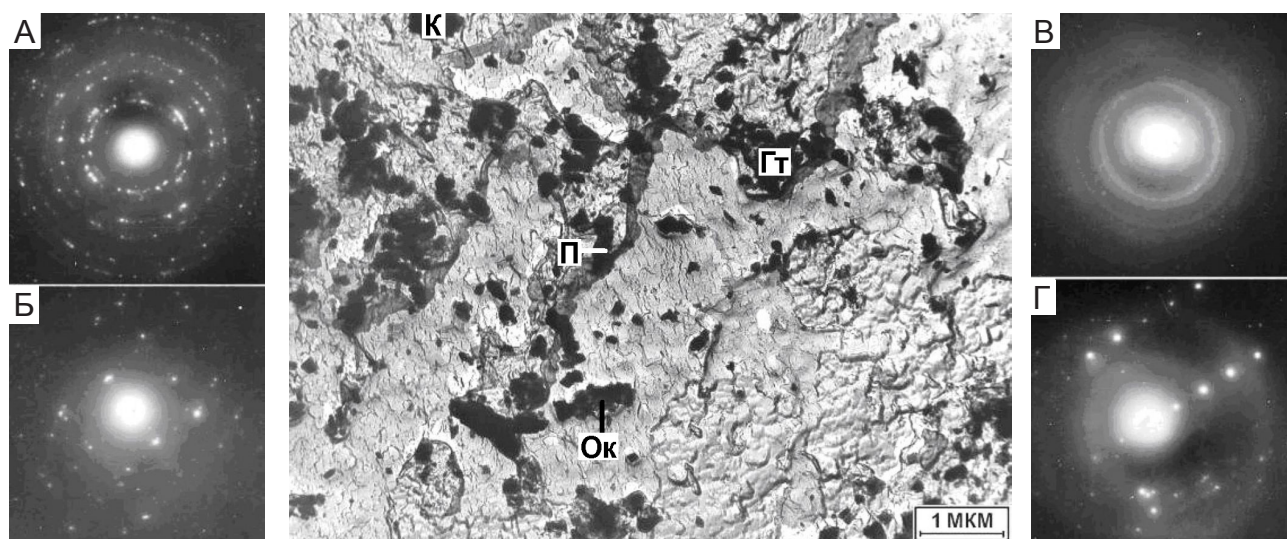


Рис. 10. Матрица кальцита с микровключениями оксида кальция (Ок), пиролюзита (П), гётита (Гт) и кварца (К); МДК оксида кальция (А), пиролюзита (Б), гётита (В) и кварца (Г); ПЭМ

выделяется ряд микрофаз: удлинённая частичка пиролюзита размером $0,5 \times 0,2$ мкм, тонкодисперсные гётит и кварц размером $0,6$ мкм. По данным [8], в фоссилизированных аммонитах из юрских отложений Костромской области (нижнее течение р. Унжа) был установлен кварц биогенного происхождения. В данном случае это позволяет отнести кварц наряду с другими микровключениями к новообразованным минералам, сформировавшимся в результате перекристаллизации структурных элементов аммонита. На другом участке раковины (рис. 11, А) выделена крупная частица ферригидрита размером 5×9 мкм. В её нижней части по МДК выделяется мелкая частица апатита размером $0,6$ мкм.

С процессами перекристаллизации и выщелачивания связано выделение плёночного образования шпинели (магнетита?) размером около 11 мкм с небольшим количеством вернадита (см. рис. 11, Б). На этом участке наблюдаются бактерии, импрегнированные оксидами железа и марганца, с которыми, вероятно, и связано разрушение матрицы.

На ступенчатой поверхности матрицы кальцита наблюдается ряд мелких чешуйчатых частиц гидрогётита размером менее 1 мкм, подтверждающихся МДК (см. рис. 11, В, Г). Округлая частица размером около 1 мкм, по данным МДК, является оксидом урана (см. рис. 11, В, Д).

На другом участке (рис. 12, А) выделяются игольчатые кристаллики тодорокита длиной $0,5$ мкм и сгустки вещества размером около $0,9$ мкм. По данным МДК, они состоят из частичек апатита и вернадита (см. рис. 12, А–В). На МДК, помимо кольцевых отражений вернадита, присутствуют ещё и точечные максимумы гётита. На сильно изменённом участке матрицы кальцита (см. рис. 12, Д) наблюдается кристаллик пирита квадратной формы размером $0,3$ мкм. Во фронтальной части участка микродифракционно устанавливается область выделения монацита (см. рис. 12, Д, Ж).

На блочной поверхности матрицы кальцита (см. рис. 12, З) выделяются игольчатые кристаллы галлуазита до 2 мкм, здесь же обнаружена и бактерия размером 2 мкм. Блоки кальцита гексагональной формы, от 1 до 2 мкм. Возможно, кальцит здесь является псевдоморфозами по арагониту призматического слоя стенки раковины.

Выводы. Аммониты ювелирно-поделочного качества из готеривских отложений Ульяновской области имеют полиминеральный состав и сложное внутреннее строение. Основными минералами, выполняющими аммонит, являются кальцит, пирит, арагонит. Стенки и перегородки преимущественно состоят из арагонита с сохранением призматических и пластинчатых слоёв. Присутствуют фрагменты

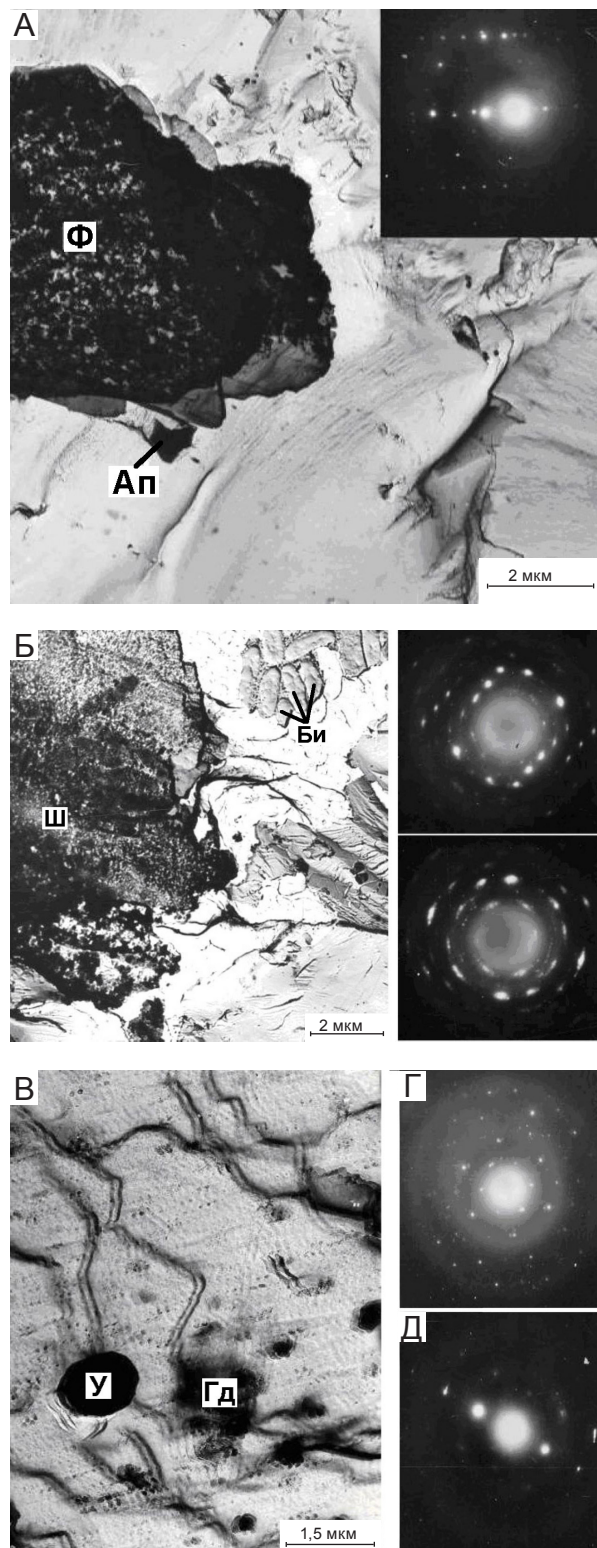


Рис. 11. Матрица кальцита с микровключениями ферригидрита (Ф) и апатита (Ап); МДК апатита (Ап); плёночное выделение шпинели (Ш) с небольшим количеством вернадита и бактериями (Би); МДК шпинели (Б); гидрогётита (Гд) и оксида урана (У) (В); МДК гидрогётита (Г), оксида урана (Д); ПЭМ

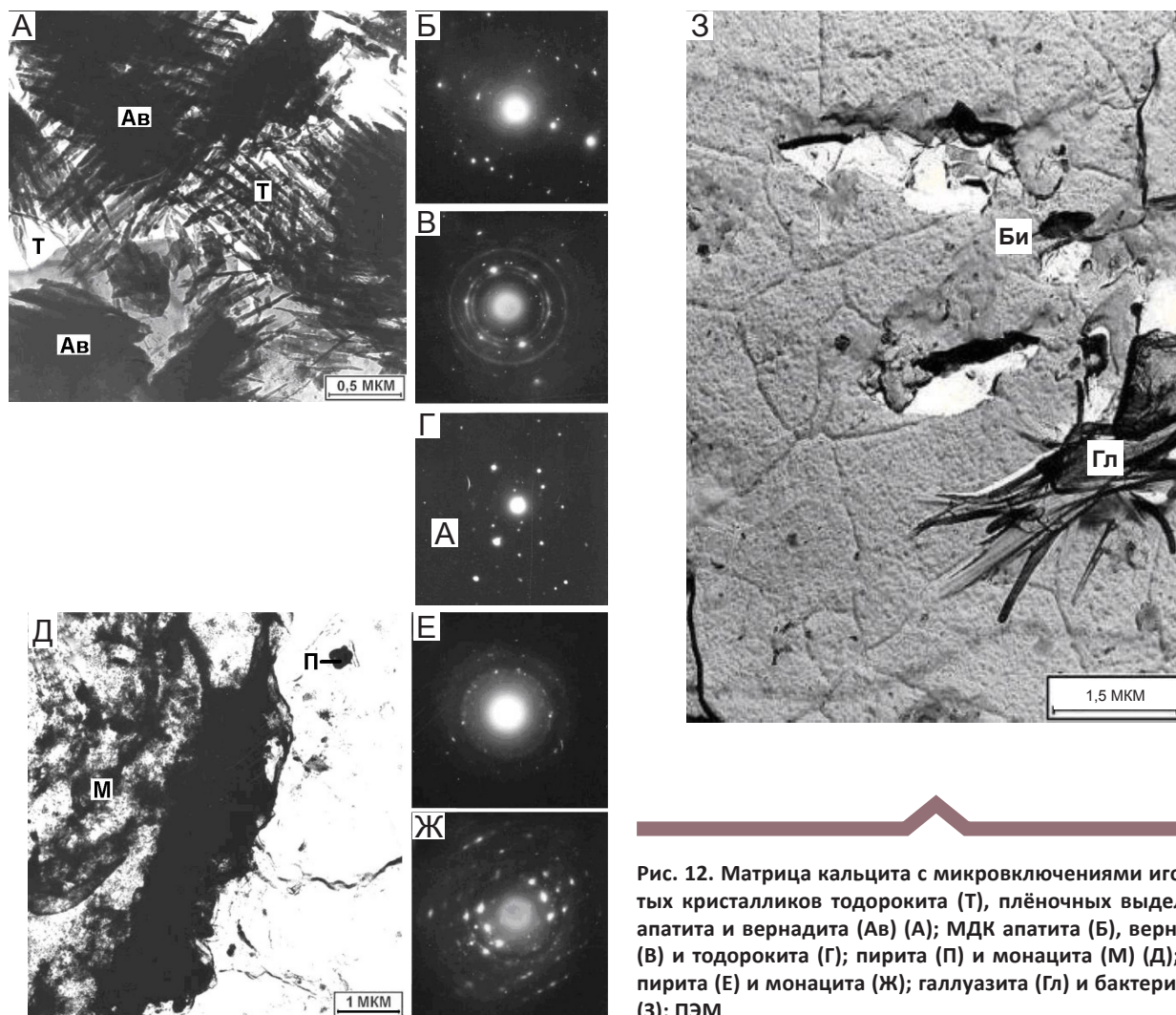


Рис. 12. Матрица кальцита с микровключениями игольчатых кристалликов тодорокита (Т), плёночных выделений апатита и вернадита (Ав) (А); МДК апатита (В), вернадита (В) и тодорокита (Г); МДК пирита (П) и монацита (М) (Д); МДК пирита (Е) и монацита (Ж); галлуазита (Гл) и бактерий (Би) (3); ПЭМ

разрушения и перекристаллизации арагонитовых слоёв с образованием микровключений кальцита, апатита, пирита, органического вещества.

Кальцит выполняет неразрушенные камеры аммонита, образуя слои различной окраски, текстуры и прозрачности. Кристаллы кальцита различаются по прозрачности и морфологии в широком диапазоне в пределах одной камеры. В слоях кальцита фиксируются включения пирита, апатита, альгодонита, углеродистого вещества, графита, пиролюзита, гётита, кварца, ферригидрита, магнетита, оксида урана, вернадита, тодорокита, монацита, галлуазита. В кальците из элементов-примесей фиксируются Mg, Mn и Fe. Различные по цвету слои кальцита отличаются по содержанию Mn и Fe. Минерализация неразрушенных камер аммонита осуществлялась последовательным образованием слоёв кальцита, пирита без существенных метасоматических замещений. Важную роль в образовании новых минеральных видов играли бактерии.

Пирит образует слои и мелкую вкрапленность в аммоните. Из элементов-примесей в нём фиксируется As. При окислении пирита образовывался гётит и гематит. Мергель, выполняющий жилые и разрушенные газовые камеры раковин, состоит из кальцита, являющегося цементом, с включениями гидростлюды, кварца, пирита, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, каолинита, глауконита. Присутствуют гематит, гётит, карбонаты марганца, доломит, органическое вещество. Установленные минеральный состав и элементы-примеси в аммонитах позволяют проводить их идентификацию.

Аммониты характеризуются высокой декоративностью, обусловленной сочетанием слоёв пирита и разноокрашенного кальцита и положительными технологическими характеристиками. Добыча аммонитов ювелирно-поделочного качества ведётся без использования горных выработок и нарушения экологии, что не требует существенных вложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барабошкин Е.Ю.* Палеография Восточно-Европейской платформы и ее южного обрамления в раннем мелу // Серия аналитических обзоров «Очерки по региональной геологии России». Вып. 1. – М.: Изд-во Геокарт. GEOS, 2005. – С. 201–232.
2. *Барабошкин Е.Ю., Михайлова И.А.* Новая стратиграфическая схема нижнего апта Среднего Поволжья // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2002. – Т. 10. – № 6. – С. 82–105.
3. *Быстров И.Г., Петроченков Д.А., Барабошкин Е.Ю.* Нижнемеловые ювелирно-поделочные аммониты Республики Дагестан // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. – 2018. – Т. 12. – № 1. – С. 32–41.
4. *Геология СССР. Поволжье и Прикамье.* Т. XI. Ч. 1. Геологическое описание // Под ред. А.В.Сидоренко. – М.: Недра, 1967. – 872 с.
5. *Петроченков Д.А.* Структурные особенности ювелирного перламутра готеривских аммонитов Ульяновской области // Записки РМО. – 2018. – № 4. – С. 107–113.
6. *Петроченков Д.А., Барабошкин Е.Ю.* Коллекционные, интерьерные и ювелирные аммониты из отложений нижнего апта Ульяновской области // Отечественная геология. – 2019. – № 1. – С. 79–88.
7. *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.
8. *Юшкин И.П., Каткова В.И., Льюров С.В.* Минералогия фоссилизированных аммонитов // Записки РМО. – 2011. – Ч. 140. – Вып. 1. – С. 3–11.
9. *Bockwinkel J., Becker R.T., Ebbighausen V.* Late Givetian ammonoids from Hassi Nebech (Tafilalt Basin, Anti-Atlas, southern Morocco) // Fossil Record. – 2013. – Vol. 16 (1). – P. 5–65.
10. *Mychaluk K.* Update on Ammolite production from Southern Alberta, Canada // Gems & Gemology. – 2009. – Vol. 45. – № 3. – P. 192–196.
11. *Mychaluk K., Zevinson A., Russelle H.* Ammolite: Iridescent fossilized ammonite from Southern Alberta, Canada // Gems & Gemology. – 2001. Spring. – Vol. XXXVII. – P. 4–25.
12. *Walaszczyk I., Kennedy W.J., Dembicz K.* et al. 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.
13. *Zakharov Y.D., Tanabe K., Shigeta Y.* et al. Early Albian marine environments in Madagascar: An integrated approach based on oxygen, carbon and strontium isotopic data // Cretaceous Research. – 2016. – Vol. 58. – P. 29–41.

REFERENCES

1. *Baraboshkin Ye.Yu.* Paleografiya Vostochno-Yevropeyskoy platformy i yeye yuzhnogo obramleniya v rannem melu [Paleography of the East European Platform and its southern framing in the Early Cretaceous]. Seriya analiticheskikh obzоров "Ocherki po regional'noy geologii Rossii". Issue 1. Moscow, Geokart. GEOS publ., 2005. P. 201–232.
2. *Baraboshkin Ye.Yu., Mikhaylova I.A.* Novaya stratigraficheskaya skhema nizhnego apta Srednego Povolzh'ya [A new stratigraphic diagram of the lower Aptian of the Middle Volga region]. Stratografiya. Geologicheskaya korrelyatsiya. 2002. V. 10. No. 6. P. 82–105.
3. *Bystrov I.G., Petrochenkov D.A., Baraboshkin Ye.Yu.* Nizhnemelovyye yuvelirno-podelochnyye ammonity Respubliki Dagestan [Lower Cretaceous jewelry and ornamental ammonites of the Republic of Dagestan]. Izvestiya Dagestanskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta. Yestestvennyye i tochnyye nauki. 2018. V. 12. No. 1. P. 32–41.
4. *Geologiya SSSR. Povolzh'ye i Prikam'ye.* V. XI. CH. 1. Geologicheskoye opisaniye [Geology of the USSR. Volga and Kama regions. V. XI. Part 1. Geological description]. Pod red. A.V.Sidorenko. Moscow, Nedra publ. 1967. 872 p.
5. *Petrochenkov D.A.* Strukturnyye osobennosti yuvelirnogo perlamutra goterivskikh ammonitov Ul'yanovskoy oblasti [Structural features of jewelry nacre of Hauterivian ammonites of the Ulyanovsk region]. Zapiski RMO. 2018. No. 4. P. 107–113.
6. *Petrochenkov D.A., Baraboshkin Ye.Yu.* Kolleksiionnyye, inter'yernyye i yuvelirnyye ammonity iz otlozheniy nizhnego apta Ul'yanovskoy oblasti [Collection, interior and jewelry ammonites from the deposits of the lower Aptian of the Ulyanovsk region]. Otechestvennaya geologiya. 2019. No. 1. P. 79–88.
7. *Petrochenkov D.A., Bykhovskiy L.Z.* Yuvelirno-podelochnyye ammonity: problemy otsenki i perspektivy dobychi [Jewelry and ornamental ammonites: assessment problems and production prospects]. Mineral'nyye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye. 2018. No. 4. P. 15–22.
8. *Yushkin I.P., Katkova V.I., Lyyurov S.V.* Mineralogiya fossilizirovannykh ammonitov [Mineralogy of fossilized ammonites]. Zapiski RMO. 2011. CH. 140. Issue 1. P. 3–11.
9. *Bockwinkel J., Becker R.T., Ebbighausen V.* Late Givetian ammonoids from Hassi Nebech (Tafilalt Basin, Anti-Atlas, southern Morocco). Fossil Record. 2013. Vol. 16 (1). P. 5–65.
10. *Mychaluk K.* Update on Ammolite production from Southern Alberta, Canada. Gems & Gemology. 2009. Vol. 45. No. 3. P. 192–196.
11. *Mychaluk K., Zevinson A., Russelle H.* Ammolite: Iridescent fossilized ammonite from Southern Alberta, Canada. Gems & Gemology. 2001. Spring. Vol. XXXVII. P. 4–25.
12. *Walaszczyk I., Kennedy W.J., Dembicz K.* et al. 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.
13. *Zakharov Y.D., Tanabe K., Shigeta Y.* et al. Early Albian marine environments in Madagascar: An integrated approach based on oxygen, carbon and strontium isotopic data. Cretaceous Research. 2016. Vol. 58. P. 29–41.