

Рис. 4. Развитие каолинита по микроклину, РЭМ [16]: *а* – начальная стадия изменения микроклина (дизинтеграция по плоскостям наиболее совершенной спайности), *б* – преобразование дезинтегрированных отдельностей микроклина в каолинит

УДК 553.5:549(470.42)

Д.А. ПЕТРОЧЕНКОВ

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РАКОВИН ГОТЕРИВСКИХ АММОНИТОВ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Минеральный состав раковин аммонитов ювелирного качества из готеривских отложений Ульяновской области детально изучен с использованием рентгенографического, локального рентгеноспектрального анализов и электронной микроскопии. Основные минералы раковин: кальцит, арагонит, пирит, изредка встречаются доломит, гематит, гипс, кварц и шабазит. Арагонит перламутрового слоя аммонита сохранил свою начальную структурную форму и состоит из тончайших пластинчатых выделений. Раковины аммонитов характеризуются разнообразными текстурными и структурными особенностями, широкой гаммой цветовых оттенков, создающих неповторимый рисунок в ювелирных изделиях.

Аммонит известен человеку с древнейших времен [4]. В глазах древних египтян эти окаменелости являлись символом бога Аммона Фиванского, культ которого был чрезвычайно распространен в Среднем царстве (около 2 тыс. лет до н. э.). Изучение аммонитов позволило выделить большое число форм, среди которых множество руководящих видов, разделяющих геологическую хронологию как

на крупные, так и на самые мелкие единицы [2]. В то же время раковины аммонитов остаются минералогически слабо изученными объектами. Необходимость исследования минерального состава раковин аммонитов обусловлена широким использованием их в последнее десятилетие в ювелирных изделиях [1]. Основной объем аммонитов на российский рынок поступает из готеривских отложений

Ульяновской области [3], результаты изучения которых представлены автором.

Методы исследования

Сбор аммонитов проводился на правом берегу р. Волга (Куйбышевское водохранилище) в окрестностях г. Ульяновска. Участок характеризуется крутыми высокими берегами, сложенными морскими отложениями юры и мела. Готеривские отложения нижнего мела представлены темно-серыми глинами мощностью около 80 м. В них встречаются аммониты родов *Speetonicerias*, *Craspedodiscus*, *Simbirskites*.

Все аналитические исследования осуществлены в лабораториях ВИМСа. Спектральный полуколичественный анализ проводился на 48 элементов из порошковых проб методом просыпки. Минералы раковин аммонитов диагностированы на рентгеновском дифрактометре X⁰Pert PRO (Philips). Элементный состав в локальных точках определен на электронно-зондовом аналитическом комплексе Superprobe 8100 (Job, Япония) и Inca-400 (Oxford Instruments, Великобритания). Электронномикроскопическое изучение образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-301 (Чехословакия), оснащенный рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии, дающим возможность определить элементный состав от Mg до U.

Результаты исследований

Рисунок изделий из фрагментов раковин аммонитов обусловлен их строением (рис. 1). Первоначально раковина состояла из чередующихся слоев арагонита и органического вещества — конхиолина, который в процессе диагенеза полностью заместился, и образовались псевдоморфозы из различных минералов. По минеральному составу и текстурным особенностям можно выделить в раковине ряд составляющих частей: камеры, заполненные в той или иной степени минеральным веществом; внутренние перегородки; внутренние и внешние стенки.

По данным рентгенографического анализа основные минералы, входящие в состав раковины аммонита, — пирит, магнезиальный кальцит, арагонит перламутрового слоя. В небольших количествах в отдельных образцах отмечаются гематит, доломит, гипс, кварц, шабазит (табл. 1).

Газовые камеры аммонита по данным рентгенографического анализа в той или иной степени заполнены магнезиальным кальцитом желтого, оранжевого, коричневого, белого и серого цветов различных оттенков. Цвет и текстурные особенности кальцита, заполняющего раковину аммонита, могут существенно меняться даже в соседних камерах. Текстуры: блочно-мозаичная, сферическая, массивная. На отдельных участках перегородки камер бывают разрушены, образуя брекчевую текстуру. Как правило, камеры заполнены кальцитом частично. Если кальцит полностью отсутствует, то стенки камер сложены пиритом. В этих случаях образуются жеоды. Их стенки иногда инкрустированы щеточками мелких бесцветных кристаллов гипса.

Центральную часть внутренних перегородок камер раковины занимает тонкий (0,1—0,3 мм) дугообразный прожилок (рис. 1, б), выполненный по данным рентгеногра-

фического анализа арагонитом светло-серого цвета с перламутровым блеском. Прожилок пересекает всю камеру от внутренней до внешней стенки. Часто с обеих сторон к нему симметрично примыкают тонкие (до 1 мм) прожилки темно-коричневого непрозрачного кальцита, которые, как правило, обрамлены прожилками пирита шириной до 2 мм.

Аналогичное строение имеют внутренние и внешняя стенки раковины. Внутренние стенки представляют собой волнистую спиральную ленту шириной 2—3 мм (рис. 1, а), в центре которой развит светло-серый арагонит с перламутровым блеском, образующий прожилок шириной около 1 мм. К нему примыкают непротяженные прерывистые прожилки с темно-коричневым непрозрачным кальцитом шириной до 1 мм. Во внешней зоне отмечены прожилки, выполненные золотистым пиритом, шириной ≈ 1 мм. Обычно пиритовый прожилок расположен с внутренней стороны боковых стенок и вместе с пиритовым прожилком перегородок обрамляет всю камеру (рис. 1, б).

Внешняя стенка аммонита имеет ширину 4—7 мм. В отдельных участках стенки присутствуют прожилки арагонита с перламутровым блеском максимальной шириной 2 мм. Иногда наблюдаются прожилки с кальцитом светло-серого или почти белого цвета. Внешний слой стенки раковины в значительной степени пиритизирован.

Структурные особенности минералов изучены в прозрачных шлифах (рис. 2, 3) и на электронном микроскопе Tesla BS-301 (рис. 4, 5). Кальцит, заполняющий камеры, как правило, состоит из длиннопризматических (от копьевидных до игольчатых) кристаллов, образующих шестоватые, радиально-лучистые, сноповидные агрегаты с характерным волнистым угасанием. Структура фибролитовая (рис. 2). Размер кристаллов 0,05—0,6 мм, иногда до 1—3 мм. Характерны полисинтетические двойники. Иногда выделения кальцита грубозернистые с угловатыми формами, размером до нескольких миллиметров. Структура таких участков гранобластовая. Часто блоки агрегатов кальцита ориентированы в различных направлениях. Во вторичных электронах кальцит наблюдается в виде пластинчатых и таблитчатых кристаллов с отчетливо выраженной спайностью (рис. 5, а), а на спектрограммах фиксируются повышенные содержания Mn, Fe, K.

Арагонитовый слой, образующий первоначальную раковину моллюска, состоит из тончайших пластинчатых выделений шириной около 3 мкм и толщиной < 1 мкм, сросшихся в достаточно длинные (18—35 мкм) параллельные жгутовидные образования, ориентированные перпендикулярно удлинению прожилка (рис. 5, б). Спектрограмма арагонита свидетельствует о повышенных содержаниях Sr, K.

Тонкие прожилки темно-коричневого непрозрачного кальцита, непосредственно примыкающие к арагонитовому слою, сложены мелкими кристаллами (0,1—0,05 мм) изометричной и слабовытянутой форм (рис. 3). Под микроскопом иногда на базальных срезах кальцита наблюдается четкая интерференционная фигура в виде креста с многочисленными изохроматическими кольцами (рис. 4). Между арагонитовыми и кальцитовыми прожилками часто отмечаются выделения органического вещества. Во вторичных электронах слой кальцита представлен плотно уложенными кристаллами с хорошо выраженной спайностью, под-

черквивающей концентрическую или скорлуповатую структуру (рис. 5, в). На энергетическом спектре отмечены достаточно высокие концентрации Mn (большие, чем в кальците, заполняющем камеры аммонита), а также повышенные содержания P, Si, K.

Пиритовый слой выполнен относительно крупными кристаллами (100—300 мкм), удлинёнными перпендикулярно стенке камеры раковины (рис. 5, з). Такая форма кристаллов пирита наиболее свойственна псевдоморфозам по раковинам аммонита. В продольном сколе пирит обнаруживает обычную короткопризматическую или кубическую форму (рис. 5, д). На гранях пирита, контактирующих с кальцитом, отмечены следы коррозии и травления (рис. 5, е). Спектрограммы кристаллов пирита наряду с высокими содержаниями Fe и S фиксируют повышенные концентрации Ca, P, Si, а на контакте с кальцитом и K.

Мергель заполняет жилую камеру аммонита (рис. 1) и представляет собой литофицированный морской осадок серого и темно-серого цветов. Состав мергеля: тонкокристаллический кальцит, находящийся в сростании с гидрослюдами, кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, с включениями пирита и органического вещества (табл. 1). Структура микрозернистая, пелитовая (рис. 2).

По данным спектрального анализа для кальцита из раковины аммонитов типичны повышенные содержания элементов-примесей: Mg, Fe, Mn, в незначительном количестве определены Si, Al, Ti, P, Na, Sr. Для пирита характерны повышенные концентрации Si, Al, Mg, Ca.

Состав элементов-примесей в карбонатах может значительно меняться в различных точках, но можно отметить ряд закономерностей (табл. 2). Арагонит перламутрового слоя в отличие от кальцита обеднен Mg, Mn, Fe и обогащен Na. Для включений органического вещества характерно высокое содержание P. Темно-коричневым прожилкам кальцита, непосредственно примыкающим к арагонитовому слою, присущи низкие значения Fe и более высокие P и Mn, чем кальциту, выполняющему камеру. Кальцит внешней стенки раковины по содержанию Fe, P и Mn характеризуется промежуточными значениями.

Таким образом, в процессе диагенеза произошло полное замещение органического вещества раковины аммонитов с образованием псевдоморфоз из различных минералов. Основными из них являются кальцит и пирит. Арагонит перламутрового слоя сохранил свою первоначальную структурную форму. Он состоит из тончайших пластинчатых выделений, сросшихся в параллельные жгутовидные образования размером 18—35 мкм. Кальциту в зависимости от положения в аммоните свойственны различные цвета, структуры и содержания Fe, Mn, P. Другие минералы присутствуют в незначительных количествах. Выявлены редкие включения доломита, гематита, гипса, кварца и шабазита. Несмотря на относительную простоту минерального состава для раковины аммонитов характерно цветовое разнообразие, а также широкий спектр текстурных и структурных особенностей, что придает неповторимый облик изготовленным из них изделиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буканов В.В. Цветные камни. Геммологический словарь, СПб., 2001. 208 с.
2. Михайлова И.А., Бондаренко О.Б. Палеонтология. Ч. 1, М.: Изд-во МГУ, 1997. 448 с.
3. Петроченко В.Д., Натариус А. М. Готеривские аммониты Ульяновской области как поделочно-ювелирный материал // Вестник геммологии. 2005. № 1. С. 23—28.

Таблица 1

Результаты рентгенографического анализа раковин аммонитов

Номер	Характеристика	Минеральный состав (в %)
П-1	Пиритизированная раковина аммонита	Пирит (86), арагонит (11), кальцит магниальный (1), кварц (2)
1а	Внешняя стенка раковины темно-коричневая	Кальцит магниальный (99), шабазит (1)
2а	Перламутровый слой внешней стенки раковины с темно-красной иризацией	Арагонит (78), кальцит магниальный (2), доломит (5), гематит (15), органическое вещество (следы)
3а	Внешняя стенка раковины желто-оранжевая	Кальцит магниальный (100), органическое вещество (следы)
5а	Выполнение воздушной камеры коричневого	Кальцит магниальный (99), шабазит (1)
11м	Мергель темно-серый	Кальцит магниальный (73), гидрослюда (9), кварц (9), пирит (3), плагиоклаз (3,5), калиевый полевой шпат (1,5), каолинит (следы)
Ж-6	Белые кристаллы на стенке минерализованной камеры	Гипс (≈ 100), бассанит (следы), кварц (следы)

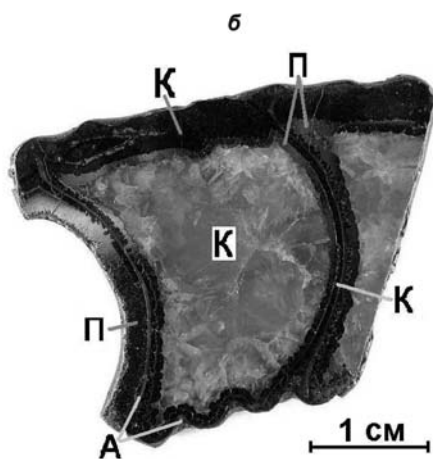
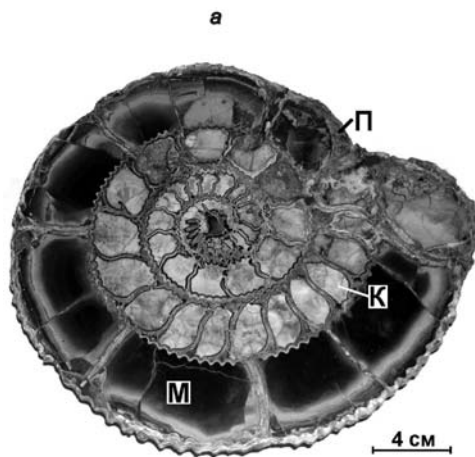


Рис. 1. *a* — аммонит рода *Speetoniceras*. *б* — фрагмент минерализованной камеры раковины аммонита; К — кальцит, П — пирит, М — Мергель, А — арагонит

4. Уолтерс Р. Дж. П. Все о драгоценных камнях. (Перевод с англ.). М.: БММ АО, 1999. 160 с.

Российский государственный
геологоразведочный университет
Студент
Рецензент — В.Н. Комаров

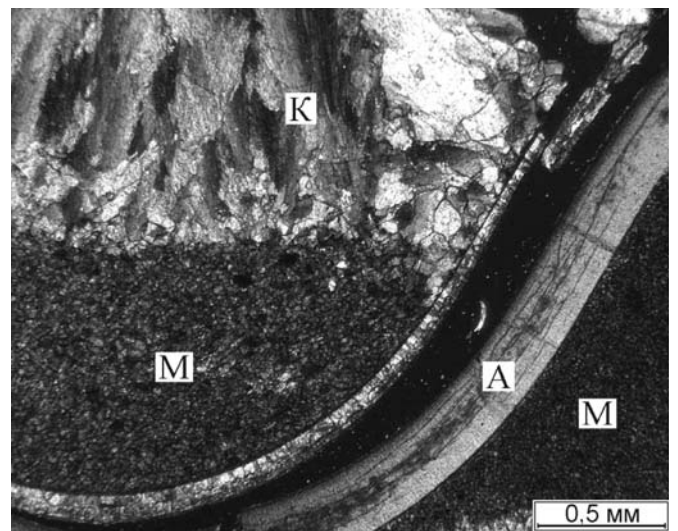


Рис. 2. Камера и внутренняя стенка раковины аммонита; шлиф, николи скрещены, усл. обознач. см. рис. 1

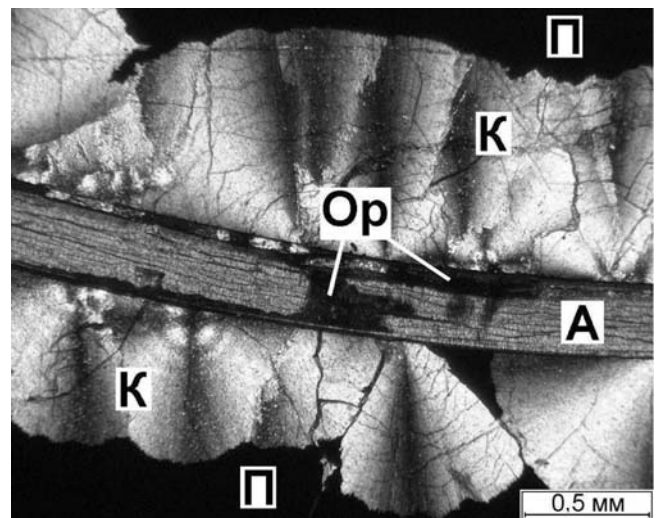


Рис. 3. Перегородка камеры раковины аммонита; шлиф, николи скрещены. Ор — органическое вещество, другие усл. обознач. см. рис. 1

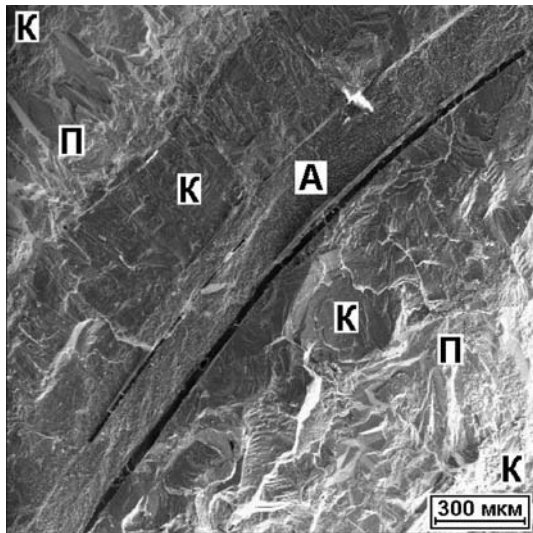


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поперечного скола камеры раковины аммонита рода *Spreetoniceras*, усл. обознач. см рис. 1

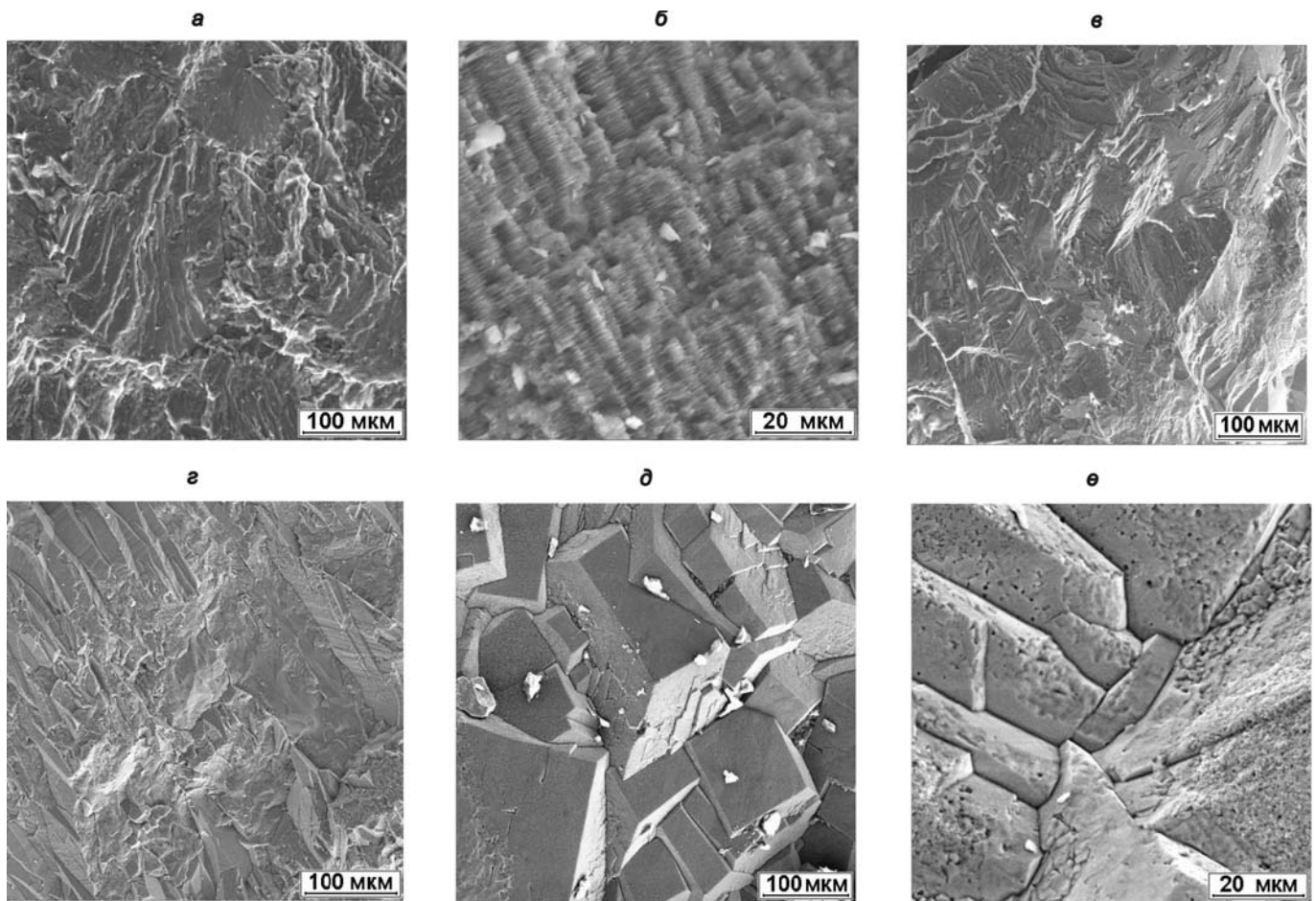


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение отдельных участков раковины (см. рис. 4): *a* — кальцит, выполняющий камеры; *b* — структура арагонитового слоя; *в* — кальцит перегородки камеры; *г* — кристаллы пирита в поперечном сколе; *д* — кристаллы пирита в продольном сколе; *е* — следы коррозии граней пирита

Результаты локального рентгеноспектрального анализа раковин аммонитов

Номер	Характеристика	Содержание элементов, %						
		Mg	P	Ca	Mn	Fe	O	Na
1	Кальцит внешней стенки раковины коричневый, просвечивающий	$\frac{1,28-1,56}{1,76}$	$\frac{0,00-0,17}{0,04}$	$\frac{34,8-35,7}{35,3}$	$\frac{0,61-1,57}{0,98}$	$\frac{0,15-0,33}{0,25}$	$\frac{15,3-15,9}{15,4}$	н. о
2	То же	$\frac{0,98-1,08}{1,03}$	$\frac{0,06-0,12}{0,10}$	$\frac{29,1-30,0}{29,5}$	$\frac{0,49-0,57}{0,53}$	$\frac{0,10-0,22}{0,18}$	$\frac{12,9-12,7}{12,8}$	н. о
5	Кальцит перегородки камеры темно-коричневый, непрозрачный	$\frac{0,50-0,79}{0,71}$	$\frac{0,39-0,52}{0,47}$	$\frac{26,8-35,4}{32,8}$	$\frac{1,32-2,09}{1,8}$	$\frac{0,04-0,15}{0,08}$	$\frac{12,0-16,0}{14,7}$	$\frac{0,00-0,18}{0,08}$
	Кальцит камеры светло-желтый, полупрозрачный	$\frac{0,66-1,15}{0,92}$	$\frac{0,00-0,05}{0,02}$	$\frac{33,6-36,3}{34,6}$	$\frac{0,16-0,35}{0,27}$	$\frac{0,55-1,80}{1,30}$	$\frac{14,6-15,2}{14,9}$	$\frac{0,04-0,07}{0,05}$
	Арагонит перламутрового слоя перегородки камеры	$\frac{0,04-0,07}{0,06}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$	$\frac{36,1-37,0}{36,6}$	$\frac{0,01-0,08}{0,06}$	$\frac{0,04-0,08}{0,06}$	$\frac{14,5-14,9}{14,7}$	$\frac{0,35-0,43}{0,40}$
	Включения органического вещества в перегородке камеры	$\frac{0,16-0,19}{0,18}$	$\frac{12,0-12,4}{12,2}$	$\frac{34,1-35,4}{34,8}$	$\frac{0,17-0,22}{0,20}$	$\frac{0,23-0,30}{0,27}$	$\frac{29,5-30,7}{30,1}$	$\frac{0,68-0,72}{0,70}$

Примечание. Над чертой — максимальное и минимальное, под чертой — среднее значения; н. о — не определялся.