DOI:10.47765/0869-7175-2023-10015

УДК 549:535.5(470.64)
© Д. А. Петроченков, Е. Ю. Барабошкин, 2023

Минеральный состав, геммологические характеристики интерьерных и ювелирно-поделочных аммонитов Республики Кабардино-Балкария

В статье впервые представлены результаты изучения аммонитов Республики Кабардино-Балкарии в качестве полезного ископаемого – ювелирно-поделочного сырья. Аммониты связаны с отложениями нижнего апта и встречаются в мергелистых конкрециях.

Комплекс исследований аммонитов включал определение плотности, микротвёрдости, люминесценции, минерального и химического состава, оптико-петрографические и электронно-зондовые исследования. Аммониты состоят преимущественно из кальцита (около 85 мас.%). В них установлены минеральные примеси: арагонит, кварц, иллит, каолинит, микроклин, альбит, хлорит, анатаз, пирит, доломит, апатит. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания Sr и Ba. Стенки и перегородки раковин выполнены преимущественно кальцитом, фрагментарно сохраняется и арагонит.

Аммониты характеризуются широким диапазоном размеров, высокой декоративностью, положительными технологическими и экологическими характеристиками, позволяющими изготавливать широкий ассортимент интерьерных и ювелирных изделий. Сбор аммонитов проводится в долинах рек без горных выработок, что не требует значительных финансовых затрат и не нарушает экологию среды.

Ключевые слова: аммонит, ювелирные и поделочные материалы, отложения апта, Республика Кабардино-Балкария.

ПЕТРОЧЕНКОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой[1], p-d-a@mail.ru

БАРАБОШКИН ЕВГЕНИЙ ЮРЬЕВИЧ, доктор геолого-минералогических наук, профессор[2], barabosh@geol.msu.ru

[1] Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе (МГРИ), г. Москва

[2] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ), г. Москва

The mineral composition and gemological characteristics of decorative-interior and jewelry-ornamental ammonites from the Republic of Kabardino-Balkaria

D. A. PETROCHENKOV[1], E. Yu. BARABOSHKIN[2]

[1] Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow

[2] Lomonosov Moscow State University

The article first presents results of a study of fossil ammonites from the Republic of Kabardino-Balkaria as a mineral resource – a jewelry and ornamental raw material. The ammonites are associated with Lower Aptian deposits and are encountered within marly concretions.

The complex of the study of the ammonites included determination of the density, microhardness, luminescence, and mineral and chemical composition; the optical-petrographic and electron-probe investigations. The ammonites mainly consist of calcite (about 85 % by weight). They contain mineral impurities: aragonite, quartz, illite, kaolinite, microcline, albite, chlorite, anatase, pyrite, dolomite, and apatite. Their impurity elements are represents by Sr and Ba in increased concentration. The walls and septa of the shells are made mainly of calcite, aragonite partly preserved as well.

The ammonites are characterized by a wide range of the sizes, high decorativeness, good technological and environmental characteristics, which make it possible to manufactor a diverse range of interior articles and jewelry. The ammonite collecting is carried out in river valleys without mining workings, which does not require significant financial costs and does not violate the environment.

Key words: ammonite, jewelry and ornamental materials, Aptian deposits, Republic of Kabardino-Balkaria.

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. Важным фактором является распространённость аммонитов и доступность их добычи [4–8].

Аммониты высокой декоративности, с положительными технологическими характеристиками, не уступающими зарубежным аналогам, известны в различных регионах России [4–8]. Тем не менее аммониты в России в настоящее время законодательно не рассматриваются в качестве полезного ископаемого – ювелирно-поделочного материала. В результате перспективные объекты детально не изучаются, их оценка в качестве месторождений не осуществляется, а сами аммониты как вид полезного ископаемого остаются неизученными. Сбор аммонитов проводится преимущественно стихийно, в незначительном количестве коллекционерами и индивидуальными предпринимателями. Основной объём аммонитов интерьерного и ювелирно-поделочного качества, в том числе с уникальными декоративными характеристиками, безвозвратно утрачивается.

В Республике Кабардино-Балкария в настоящее время проводится сбор аммонитов в небольших объёмах в качестве интерьерных образцов и поделочного материала (рис. 1). Он осуществляется в руслах и береговых обрывах рек, ручьёв в окрестностях с. Бабуген (р. Кудахурт с притоком Малая Жемтала), с. Кёнделен (р. Ажого), с. Лашкута (правые притоки р. Баксан), без использования горных выработок, что не требует значительных финансовых вложений и не нарушает экологию среды.

Цель настоящей работы – установление минерального и химического состава аммонитов, их структурных и текстурных особенностей, определяющих декоративные и технологические характеристики, проведение экологической экспертизы. Задачами проведённых исследований являлись также изучение процессов фоссилизации (минерализации) раковин аммонитов ювелирно-поделочного качества в ходе диагенеза морских отложений, разработка критериев их поиска и методов оценки.

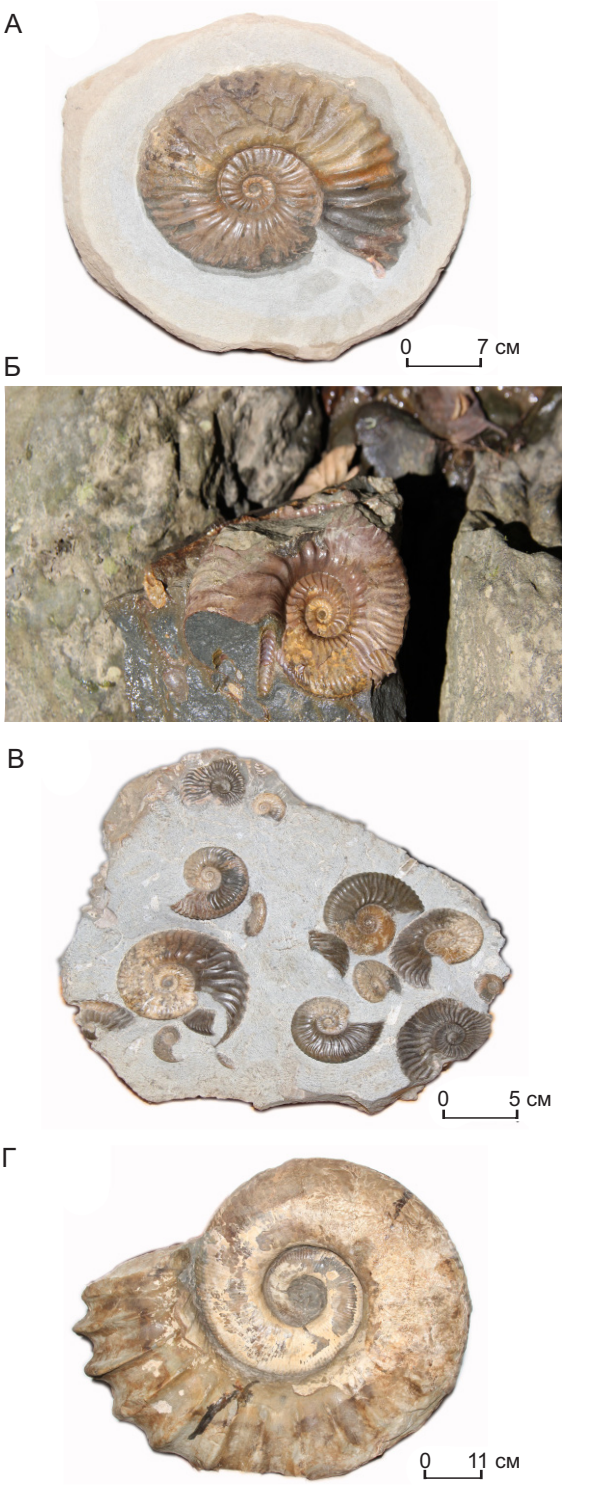


Рис. 1. Конкреции с включениями нижнеаптских аммонитов *Deshayesites*, диаметром 28 см (А), 10 см (Б) и большого количества мелких, диаметром до 5 см (В); крупный, диаметром 77 см, гетероморфный аммонит *Tropaeum* (Г)

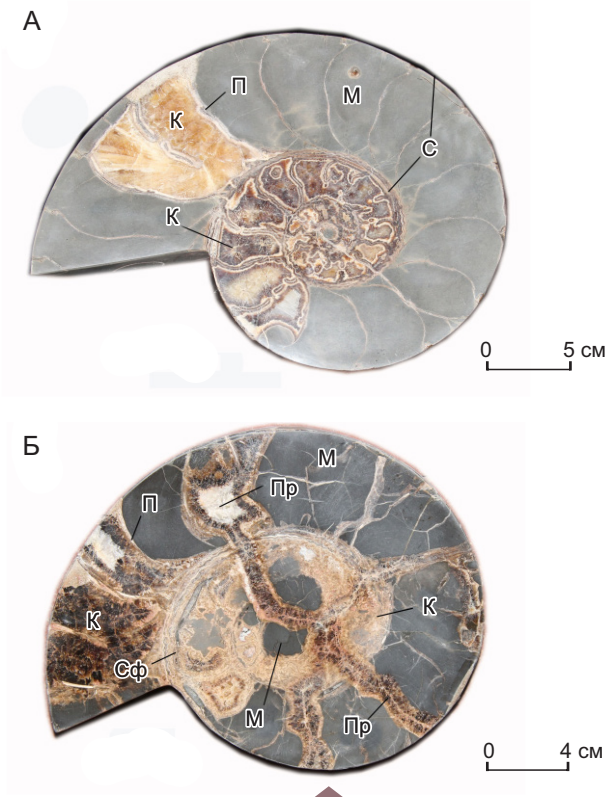


Рис. 2. Продольные полированные спилы аммонита (А) и аммонита с прожилками кальцита (Б):

С – стенки, П – перегородки, Сф – сифон, К – кальцит и М – мергель, выполняющие камеры, Пр – прожилок кальцита

Стратиграфическое положение аммонитов. Находки аммонитов происходят главным образом из отложений шигуртской свиты нижнего апта [9], с нескольких стратиграфических уровней. Мономорфные аммониты рода *Deshayesites*, составляющие основу массовых сборов, доминируют. Реже встречаются крупные гетероморфные аммониты рода *Tropaeum*, имеющие зияние в центре раковины (см. рисунки 1 и 2). Согласно данным В. В. Друщица и И. А. Михайловой [2], разрез здесь начинается с пачки буроватых глин мощностью 30 м, содержащих конкреции с *Deshayesites*. Выше глины переходят в алевролиты и песчаники мощностью до 50–70 м, в которых встречаются аммониты нижнеаптской зоны Dufrenoya furcata, где и распространены *Tropaeum*. Помимо аммонитов из этого же интервала разреза в конкрециях периодически встречаются раковины наутилусов *Cymatoceras*, которые так же используются в качестве интерьерных образцов и поделочного материала (рис. 3, Б).

Аммониты коммерческого качества находятся в мергелистых конкрециях (см. рис. 1, А–В). Конкреции шаровидной и эллипсовидной формы размером от 10 см до 1,5 м. В конкрециях аммониты хорошей сохранности с высокой степенью минерализации (см. рисунки 2 и 3). Размер аммонитов коммерческого качества находится в диапазоне от 2 до 80 см (см. рис. 1). Известны находки аммонитов до 1 м в диаметре. Размер наутилусов не превышает 10 см.

Единичные находки аммонитов *Speetoniceras* обнаружены также в отложениях верхнего готерива, но их мало, и сохранность, как правило, не слишком хорошая.



Рис. 3. Интерьерные образцы продольных полированных спилов аммонита (А) и наутилуса (Б)

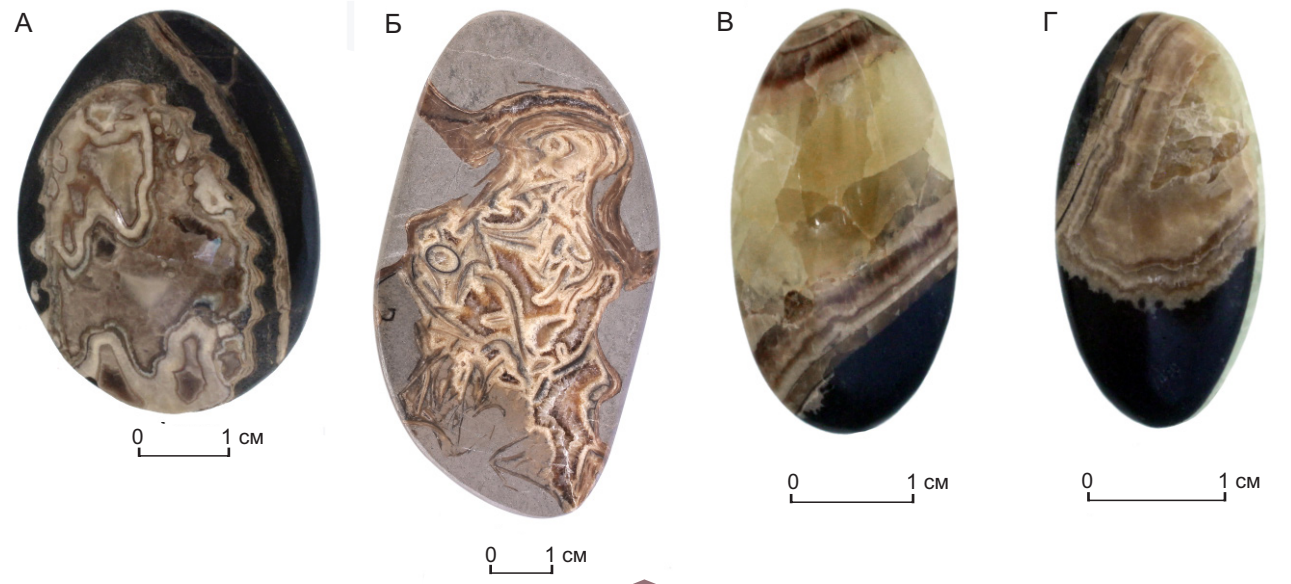


Рис. 4. Кабошоны из аммонитов (А–Г)

Из аммонитов в настоящее время изготавливают небольшой ассортимент изделий. Это преимущественно декоративные спилы (см. рис. 3), столешницы, шары. В результате используется небольшая часть материала. Крупные мергелистые конкреции используют в ландшафтном дизайне, а их спилы служат основой для изготовления столешниц, в которые вклеивают фрагменты аммонитов, а также других видов собираемого поделочного сырья. Как показали наши исследования, аммониты могут широко использоваться и в ювелирных изделиях (см. рисунки 4 и 5).

Методы исследований. Комплекс исследований аммонитов ювелирно-поделочного качества проводился в лабораториях МГРИ, ФГБУ «ВИМС», ФГБУ «ИГЕМ» РАН и включал определение микротвёрдости, плотности, люминесценции, оптико-петрографический анализ, определение минерального и химического составов, электронно-зондовые и электронно-микроскопические исследования.

Количественное определение химического состава аммонитов выполнено методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios MAX Advanced. Оптико-петрографический и минераграфический анализы выполнены с использованием микроскопа «Полам Р-112» и «Leica DMRX». Микротвёрдость определялась на микротвердометре «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. Определение радиационных характеристик аммонитов проведено в лаборатории изотопных методов анализа ФГБУ «ВИМС».

Геммологические характеристики аммонитов. Аммониты и наутилусы ювелирно-поделочного качества, рассматриваемые в работе, имеют высокую степень минерализации. Жилые и разрушенные камеры фрагмокона выполнены мергелем, неразрушенные камеры – преимущественно кальцитом (см. рисунки 2 и 3).

Неразрушенные гидростатические камеры аммонитов, по данным РКФА, состоят из (в мас.%): кальцита – 96,4, арагонита – 0,3, кварца – 2,9, доломита – 0,3 и пирита < 0,2 (табл. 1). Арагонит



Рис. 5. Кулон (А) и кольцо (Б) с кабошонами из аммонитов

образует стенки и перегородки раковины. Низкое содержание арагонита (0,3 мас.%) указывает на существенное его замещение кальцитом. Кварц связан с мергелистым матриксом. Акцессорные минералы представлены доломитом и пиритом. Электронно-зондовыми исследованиями установлен апатит. По данным РФА, фиксируются высокие содержания CaO и ППП, в сумме составляющие 90,95 мас.%, подтверждая преимущественно карбонатный состав камер. Повышенные содержания Fe_2O_3 (1,29 мас.%) при низких $S_{общ.}$ (0,09 мас.%) указывают на незначительное содержание пирита и концентрацию Fe в кальците. Повышенные содержания (в мас.%): MgO – 0,66 и MnO – 0,48 могут концентрироваться в кальците с образованием акцессорного доломита; P_2O_5 – 0,20 указывают на присутствие апатита, характерного минерала аммонитов (табл. 2); Al_2O_3 – 0,85 связаны с алюмосиликатами, присутствующими в мергеле. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания Sr – 0,0334 мас.% (табл. 3).

Жилые и разрушенные гидростатические камеры состоят из (в мас.%): кальцита – 79,9, арагонита – 1,0, кварца – 9,6, иллита – 3,2, каолинита – 2,7, калиевого полевого шпата (КПШ), представленного микроклином, – 1,6, плагиоклаза (альбита) – 1,3, хлорита – 0,4, пирита и анатаза < 0,2 (см. табл. 1). Присутствие арагонита указывает на частичное сохранение исходного минерального состава раковин. Минералы морского донного осадка представлены зёрнами кварца, алюмосиликатами, анатазом, сцементированными кальцитом. Из новообразованных минералов отмечаются следы пирита и апатита, установленного

1. Минеральный состав аммонитов, по данным РКФА

№ пробы	Характеристики	Минеральный состав	Содержание, мас.%
КБ-$А_1$	Неразрушенные гидростатические камеры, выполненные преимущественно кальцитом и частично мергелем	Кальцит	96,4
		Арагонит	0,3
		Кварц	2,9
		Доломит	0,3
		Пирит	<0,2
КБ-$А_2$	Жилые и разрушенные гидростатические камеры, выполненные преимущественно мергелем	Кальцит	79,9
		Арагонит	1,0
		Кварц	9,6
		Иллит	3,2
		Каолинит	2,7
		КПШ (микроклин)	1,6
		Плагиоклаз (альбит)	1,3
		Хлорит	0,4
		Пирит	<0,2
		Анатаз	<0,2

2. Химический состав аммонитов, по данным РФА

№ пробы	Содержание компонента, мас.%											
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	$S_{общ}$	ППП
КБ-$А_1$	0,08	0,66	0,85	3,41	0,13	50,12	0,08	0,48	1,29	0,20	0,09	40,83
КБ-$А_2$	0,17	0,93	3,34	14,42	0,57	41,06	0,29	0,46	2,40	0,16	0,19	34,49

Примечание. ППП – потери при прокаливании.

электронно-зондовыми исследованиями. На присутствие апатита указывают повышенные содержания P_2O_5 – 0,16 мас.% (см. табл. 2). Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания (в мас.%): Sr – 0,0324 и Ba – 0,0120 (см. табл. 3).

По минеральному составу аммониты выделены в кальцитовый минеральный тип [3]. Минерализация раковин происходила в результате заполнения разрушенных камер донным осадком, а неразрушенных гидростатических камер – из растворов, поступающих через отверстие в сифоне. Минерализация осуществлялась преимущественно с приносом Ca и CO_2, при участии Mg, Mn, Fe, P, Sr, Ba, S как в окислительной, так и слабовосстановительной средах, с образованием кальцита и незначительного количества доломита, пирита и апатита.

Перламутровый слой раковин аммонитов, как правило, не сохраняется. Он присутствует фрагментарно, в виде плёнок, но декоративность аммонитов не усиливает. Цвет перламутрового слоя белый, серый, коричневый различных оттенков. Иризация проявлена слабо в оранжевых, редко зелёных тонах (см. рис. 1). Для изготовления кабошонов аммолита перламутровый слой непригоден [4].

В полированных срезах аммонитов внешние стенки раковины и перегородки отчётливо видны (см. рисунки 2 и 3). Толщина стенок в зависимости от размера аммонита – от 0,3 до 2 мм, толщина перегородок – 0,1–0,6 мм. Стенки и перегородки замещены преимущественно кальцитом. Кристаллы изометричной формы, размером до 0,2–0,4 мм, плотно сросшиеся, светло-жёлтые полупрозрачные, бесцветные прозрачные, полностью занимают пространство перегородки. Визуально стенки и перегородки в образце тёмно-серого, коричневого цвета, просвечивающие, имеют стеклянный блеск (см. рис. 3, А). Это обусловлено поглощением света полупрозрачными и прозрачными кристаллами в узком пространстве.

Фрагменты, сохранившие арагонит, светло-коричневого цвета, различных оттенков, непрозрачные, с матовым блеском, а более крупные и хорошо сохранившиеся – с перламутровым. Микротвёрдость стенок и перегородок невысокая и колеблется в широком диапазоне от 60 до 198 кг/мм^2, что обусловлено их разрушением и замещением кальцитом. Арагонит слабо люминесцирует в светло-коричневых тонах. Люминесценция стенок и перегородок, выполненных кальцитом, не наблюдается. При распиловке и полировке аммонитов стенки преимущественно сохраняются. Фрагментарно может происходить их разрушение.

К стенкам и перегородкам в неразрушенных гидростатических камерах примыкают симметрично расположенные слои кальцита различной

3. Содержание элементов-примесей в аммонитах, по данным РФА

№ пробы	Содержание элемента, мг/кг ($\times 10^{-4}$ мас.%)												
	Cr	V	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Y	U	Th	Pb	As
КБ-$А_1$	11	12	<10	22	31	<10	334	90	<5	<5	<5	<10	<10
КБ-$А_2$	38	24	28	14	67	25	324	120	14	<5	<5	<10	<10

ширины и цвета. Выделяются слои светло-жёлтого, жёлтого, оранжевого, коричневого цветов с различными оттенками. Слои коричневого цвета расположены ближе к центральной части камер, они более прозрачные. Ширина слоёв от 1 до 3 мм, а в крупных аммонитах может увеличиваться до 5–10 мм. Контакты слоёв, как правило, чётко выражены, могут иметь как ровный, так и пилообразный контур. Кальцит в слоях преимущественно непрозрачный, просвечивающий. Количество минеральных включений незначительно. Они представлены редкой тонкой чёрной вкрапленностью пирита, которая отчётливо видна при увеличении. Включения расположены в слоях кальцита на контакте с перегородками и стенками. Отдельные кристаллики пирита кубического габитуса расположены на границе слоёв кальцита, примыкающих к перегородкам и стенкам и кальцита, выполняющим центральные части камер.

Центральные части камер выполнены крупнокристаллическим кальцитом размером 1–10 мм. Кальцит бесцветный, прозрачный, светло-жёлтый полупрозрачный, просвечивающий. Текстура выполнения блочно-мозаичная, массивная (см. рисунки 2 и 3). В отдельных камерах перегородки могут быть разрушены, а их фрагменты сцементированы кальцитом, образуя брекчиевую текстуру (см. рис. 4, Б). Сифон заполнен преимущественно мергелем серого, тёмно-серого цвета, редко кальцитом коричневого цвета (см. рис. 2, Б).

В крупных аммонитах встречаются гидростатические камеры, не полностью выполненные кальцитом. В их центральных частях образуются жеоды, стенки которых инкрустированы кристаллами кальцита размером 1–3 мм скаленоэдрической и ромбоэдрической формы.

Плотность кальцита – 2,68–2,74 г/см^3. Микротвёрдость кальцита, выполняющего центральные части камер, – 129–206 кг/мм^2, слоёв коричневого цвета – 206–225 кг/мм^2, желтовато-коричневого – 203 кг/мм^2, а светло-жёлтого непрозрачного слоя, примыкающего к перегородкам, – 148 кг/мм^2. Различная микротвёрдость кальцита обусловлена размером, морфологией кристаллов и количеством пор. Отчётливая люминесценция кальцита наблюдается в непрозрачных слоях светло-жёлтого цвета в белых и светло-жёлтых тонах. В целом кальцит, выполняющий камеры, плотный, хорошо полируется до стеклянного блеска, количество видимых минеральных включений незначительно.

Мергель, выполняющий жилые и полуразрушенные гидростатические камеры, плотный, раскалывается с трудом, с раковистым изломом. Мергель серого цвета различных оттенков с постепенными переходами (см. рисунки 2 и 3). Аммониты, в которых большая часть камер состоит из мергеля, коммерческого интереса в качестве поделочного сырья не представляют. Плотность мергеля – 2,56–3,10 г/см^3. Микротвёрдость находится в узком диапазоне и в среднем составляет 192 кг/мм^2. Люминесценция не наблюдается. Мергель хорошо полируется до стеклянного блеска с ровной поверхностью.

Проведена экологическая оценка аммонитов в качестве ювелирно-поделочного материала. По данным РФА (см. табл. 3), содержания канцерогенных элементов ниже чувствительности метода. Определение радиационных характеристик аммонитов показало, что удельная активность радионуклидов составила (в бк/кг): ^{226}Ra – 29, ^{228}Ra ≤ 20, ^{224}Ra ≤ 20, ^{232}Th ≤ 20, ^{40}K – 175, ^{137}Cs ≤ 10 и $A_{эфф}$ – 79. Данные значения удовлетворяют требованиям ($A_{эфф}$ < 740 Бк/кг) СП 2.6.1.2800–10 «Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счёт природных источников излучения п. 4.5.1, … изделия художественных промыслов и предметов интерьера из природного камня…», что допускает использовать их без ограничения по радиационному фактору. По данным РФА, содержание радиоактивных элементов ниже чувствительности метода, что подтверждает сделанный вывод (см. табл. 3).

Оптико-петрографические и электронно-зондовые исследования. Изучены прозрачные шлифы, аншлифы фрагментов аммонитов, включающие стенки, перегородки, камеры, выполненные кальцитом и мергелем, и отражающие основные декоративные и технологические типы (рисунки 6–8).

Стенки и перегородки сохраняют свои контуры и преимущественно выполнены кальцитом. Фрагментарно сохраняется арагонит (см. рисунки 6, А–Д и 7, А). В арагоните присутствуют микротрещинки, расположенные как вдоль, так и поперёк стенок и перегородок. Более крупные из них могут быть выполнены кальцитом.

В ОРЭ арагонит выделяется тёмно-серым цветом благодаря выбоинам (см. рис. 8, А). По данным РСМА, в арагоните из элементов-примесей фиксируются содержания в среднем (в мас.%): Mg – 0,11, Sr – 0,93 и Na – 0,18. Практически

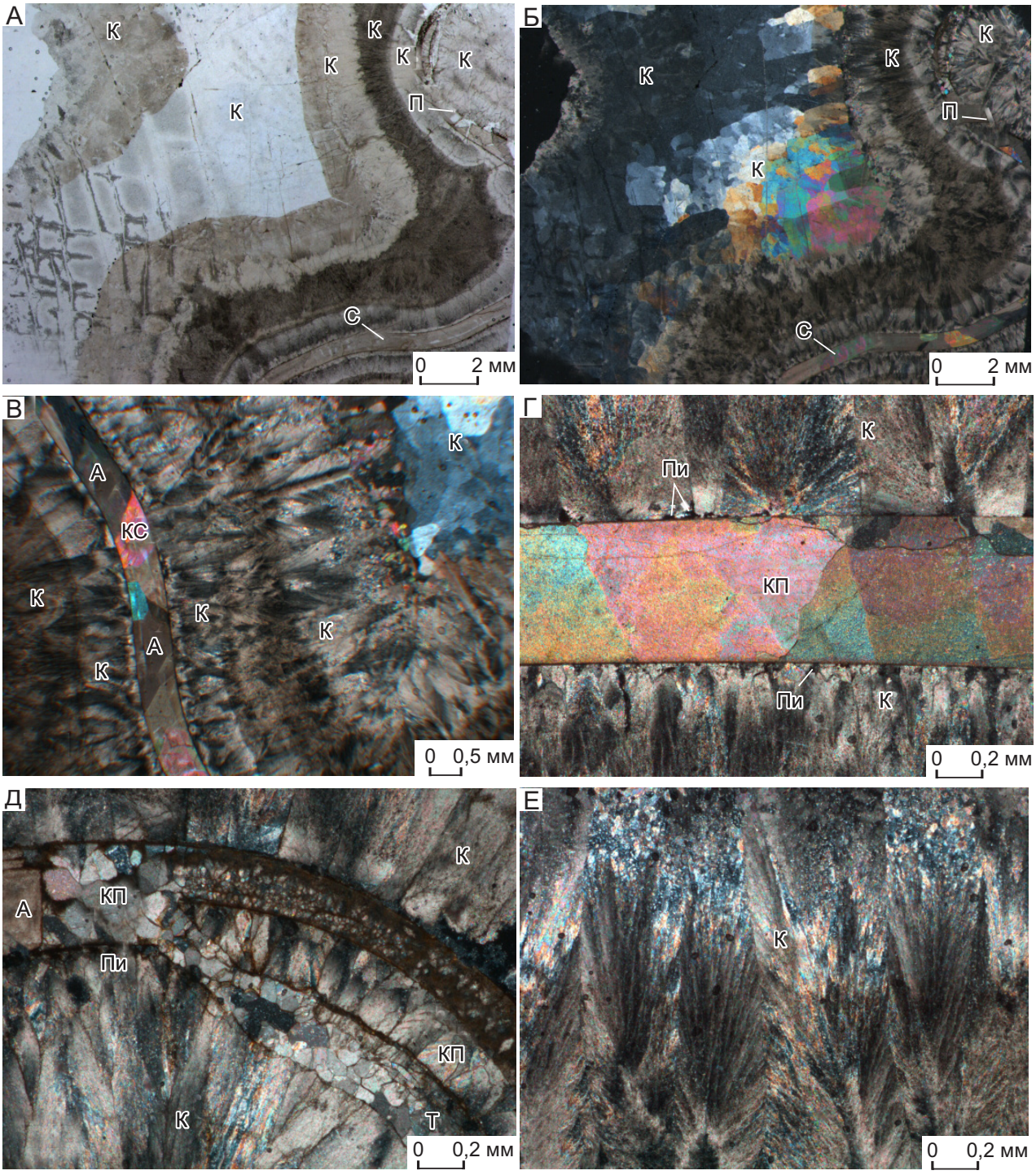


Рис. 6. Прозрачные шлифы аммонитов. Николи параллельные (А) и скрещенные (Б–Е):

А, Б – общий вид продольного спила, включающего перегородку (П), стенку (С), прилегающие слои кальцита (К); В – стенка, выполненная кальцитом (КС) и арагонитом (А), прилегающие слои кальцита (К); Г – перегородка, выполненная кальцитом (КП), и прилегающий слой кальцита (К) с включениями пирита (Пи); Д – перегородка, выполненная кальцитом (КП) и арагонитом (А), прилегающие слои кальцита (К) с включениями пирита (Пи) и трещиной, выполненной кальцитом (Т); Е – структура слоёв кальцита (К)

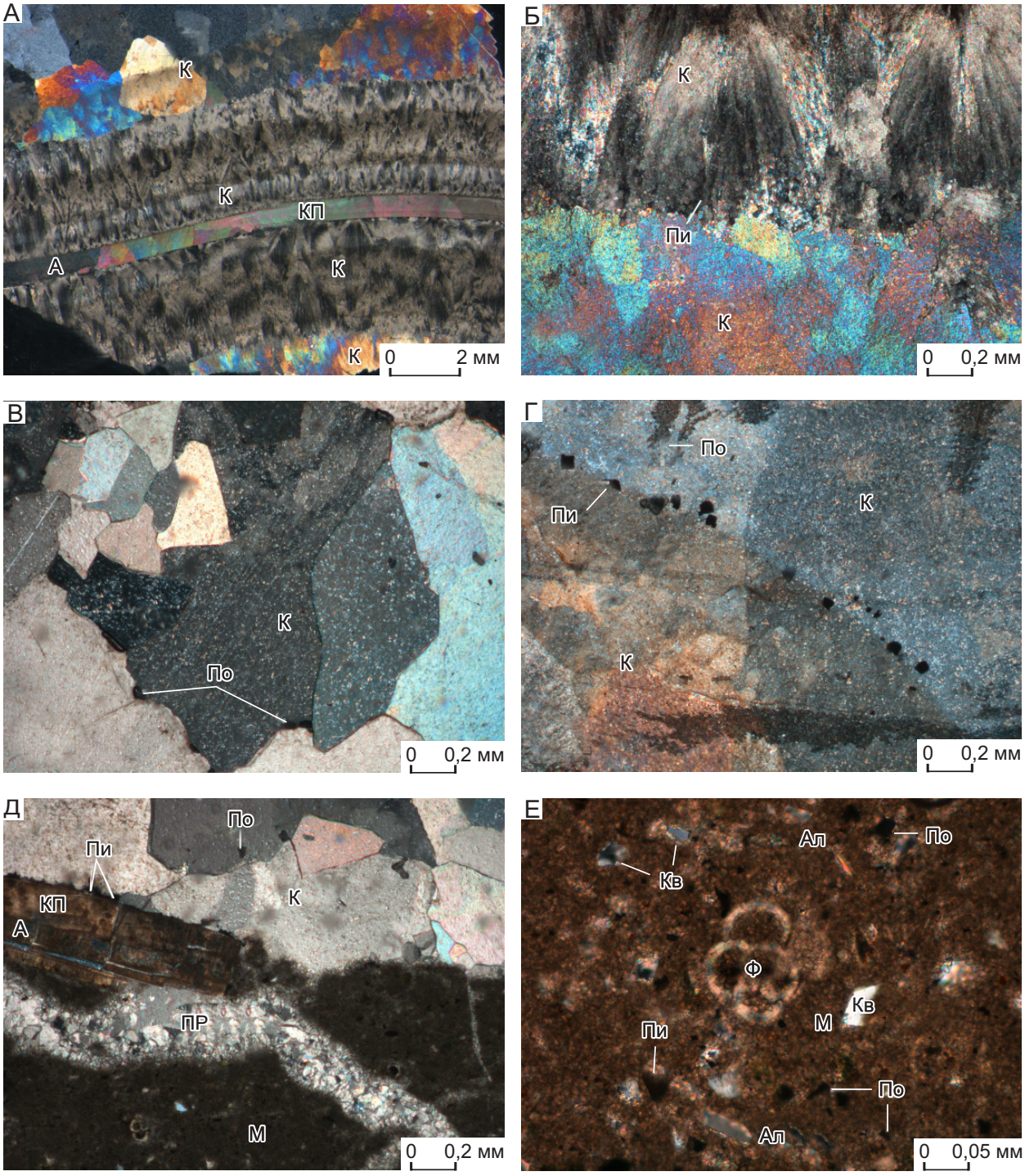


Рис. 7. Прозрачные шлифы аммонитов. Николи скрещенные:

А – общий вид продольного спила, включающий перегородку, выполненную кальцитом (КП) и арагонитом (А), с прилегающими слоями кальцита (К); Б – контакт слоя кальцита (К) с различной структурой и включениями пирита (Пи); В, Г – структура кальцита (К), выполняющего центральную часть камеры, с включениями пирита (Пи) и микропорами (По); Д – перегородка, выполненная кальцитом (КП) и арагонитом (А), камеры, выполненные кальцитом (К) с включениями пирита (Пи) и микропорами (По), мергелем (М) с кальцитовым прожилком (Пр); Е – мергель (М) с включениями зёрен кварца (Кв), алюмосиликатов (Ал), пирита (Пи), фораминифер (Ф) и порами (По)

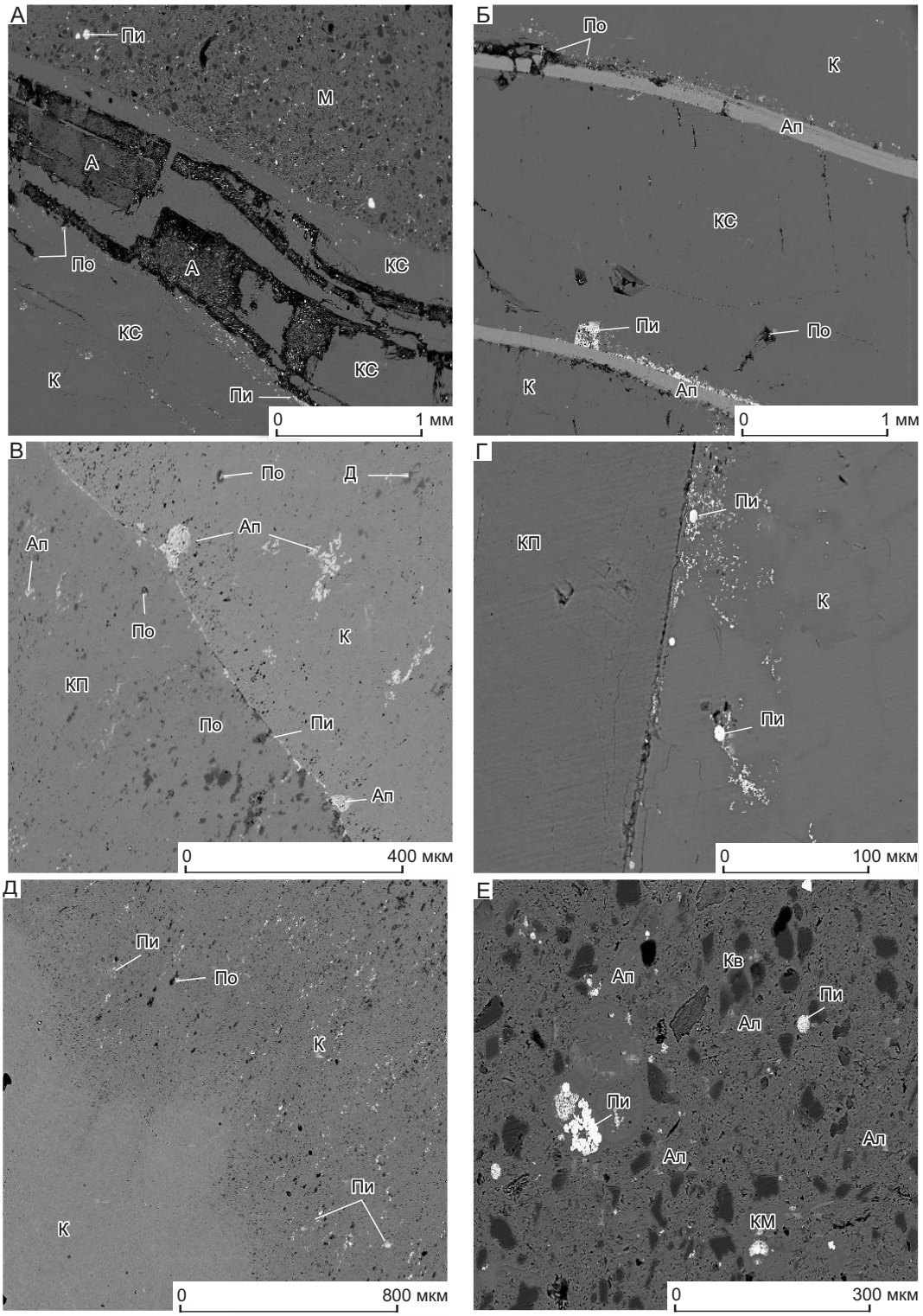


Рис. 8. Фрагменты аммонитов, включающие стенки, перегородки, камеры, выполненные кальцитом и мергелем. Микрозонд, ОРЭ:

А, Б – стенки, выполненные кальцитом (КС) и арагонитом (А), камеры, выполненные кальцитом (К) и мергелем (М), включения апатита (Ап) и пирита (Пи); В, Г, Д – перегородки, выполненные кальцитом (КП), примыкающий слой кальцита (К), включения доломита (Д), апатита (Ап), пирита (Пи); Е – мергель с включениями кварца (Кв), алюмосиликатов (Ал), апатита (Ап), пирита (Пи) сцементированные кальцитом (КМ), По – поры

4. Химический состав арагонита в стенках и перегородках раковин аммонитов, по данным РСМА

Содержание элемента, мас.%						
Mg	Mn	Fe	Sr	Na	Ca	O
0,03–0,17 0,11	0,00–0,06 0,03	0,03–0,12 0,09	0,00–1,89 0,93	0,08–0,25 0,18	35,12–37,01 36,62	44,31–45,06 45,02

Примечание. Значения: числитель – крайние, знаменатель – средние по восьми спектрам.

отсутствуют Mn и Fe (табл. 4). Повышенные содержания Fe в отдельных спектрах связаны с микровключениями пирита, с которым арагонит ассоциирует. Отметим, что для арагонита характерны из элементов-примесей Sr и Na, которые распределены неравномерно [5–7]. Повышенные содержания других элементов-примесей связаны с замещением арагонита преимущественно кальцитом с привносом Mg, Mn и Fe. По контактам арагонита с кальцитом фиксируются в небольшом количестве микровключения пирита, апатита и большое количество микропор (см. рис. 8, А, Б).

По контуру стенки выделяются слои шириной около 0,1 мм, выполненные преимущественно апатитом (см. рис. 8, Б). На отдельных фрагментах присутствует кальцит. Эти слои соответствуют исходным конхиолиновым слоям стенок аммонита, которые состояли из органического вещества (конхиолина) и пластинчатых кристаллов арагонита [3]. В процессе диагенеза конхиолин и арагонит были замещены апатитом с участием кальцита. В образце апатит непрозрачный, чёрного цвета.

Кальцит, замещающий арагонит, размером 0,1–0,4 мм, изометричной или удлинённой призматической формы, разноориентированный. Присутствуют фрагменты, сложенные тонкозернистым (около 0,1 мм) кальцитом, а также более крупными кристаллами, занимающими основную часть или всю толщину стенки и перегородки. Для них характерно ровное угасание. Встречаются фрагменты, выполненные слабоудлинёнными призматическими кристаллами с волнистым угасанием (см. рисунки 6, В–Д и 7, А). Образование более крупных кристаллов происходило в результате перекристаллизации мелких.

В кальците, образующем стенки и перегородки, присутствует большое количество включений доломита размером от 1 до 20 мкм, от изометричной до вытянутой формы, с расплывчатыми контурами и различными тёмно-серого цвета оттенками в ОРЭ (см. рис. 8, В). Присутствуют включения апатита в ОРЭ светло-серого цвета и немногочисленные микропоры (см. рис. 8, А–В). Включения апатита расположены на контакте перегородки, выполняют поры и микротрещинки, что указывает на их более позднее по отношению к кальциту образование.

По данным РСМА, в кальците из элементов-примесей фиксируются содержания Mg, Mn и Fe, значения которых находятся в широком диапазоне (табл. 5). В одних фрагментах содержания элементов низкие и близки содержаниям в арагоните. В отдельных спектрах фиксируются и содержания Sr от 0,45 до 0,82 мас.%. Такие фрагменты отражают начальную стадию замещения арагонита. В других фрагментах содержание этих элементов существенно возрастает, составляя в среднем (в мас.%): Mg – 0,54, Mn – 0,65, Fe – 0,78 (см. табл. 5). В таких фрагментах произошла существенная перекристаллизация кальцита с привносом Mg, Mn, Fe и, по-видимому, выносом Sr и Na. В образцах стенки и перегородки, выполненные кальцитом тёмно-серого, коричневого цвета, просвечивающие.

В камерах к стенкам и перегородкам примыкают последовательно расположенные слои кальцита, различающегося по ширине, структуре и цвету. Непосредственно к стенкам и перегородкам примыкает тонкий (0,1–0,2 мм) слой кальцита, образованный изометричными, разноориентированными, неплотно сросшимися кристалликами размером 0,05–0,1 мм (см. рис. 6, В–Д). Слой в значительной степени перекристаллизован с образованием кристаллов следующего слоя. В результате на многих фрагментах он не прослеживается. Этот слой и перегородку пересекает трещина шириной 0,2–0,3 мм, выполненная изометричными, слабоудлинёнными плотно сросшимися, разноориентированными кристаллами кальцита размером 0,05–0,3 мм. В перегородке кристаллы более крупные (см. рис. 6, Д).

5. Химический состав кальцита в аммоните, по данным РСМА

Характеристика кальцита	Содержание элемента, мас.%				
	Mg	Mn	Fe	Ca	O
Стенки, перегородки (6)	0,16–0,23 0,19	0,00–0,05 0,03	0,00–0,19 0,08	36,09–36,91 36,61	43,86–44,80 44,37
Стенки, перегородки (8)	0,39–0,69 0,54	0,49–0,90 0,65	0,69–0,88 0,78	35,28–36,67 35,76	42,97–44,12 43,79
Непрозрачный светло-жёлтый (8)	0,20–0,28 0,23	0,05–0,38 0,21	0,47–1,19 0,84	35,59–36,34 36,02	43,24–43,89 43,58
Непрозрачный, просвечивающий, жёлтый (7)	0,11–0,40 0,21	0,20–0,71 0,57	0,19–1,00 0,78	34,94–37,37 36,09	42,84–43,92 43,48
Просвечивающий, коричневый (6)	0,13–0,21 0,18	0,54–0,73 0,58	0,64–0,90 0,76	34,54–36,70 36,04	43,12–44,37 43,84
Центральная часть камеры (13)	0,10–0,22 0,15	0,42–0,77 0,60	0,57–1,07 0,81	34,38–35,89 35,01	42,63–43,16 42,89
Мергель (6)	0,30–0,38 0,33	0,60–0,75 0,66	1,02–1,35 1,19	35,05–35,37 35,21	42,74–43,56 43,28

Примечание. Значения: числитель – крайние, знаменатель – средние; в скобках – число спектров.

В прилегающих к перегородке слоях кальцита присутствуют включения апатита, расположенные преимущественно в зоне контакта и непосредственно вдоль него. Они хорошо выделяются по светло-серой окраске в ОРЭ (см. рис. 8, В). Включения микронного размера образуют выделения до 50 мкм. Более крупные выделения округлой, вытянутой формы со сложным контуром. На контакте со стенкой и перегородкой присутствуют микровключения пирита, образующие прерывистые цепочки размером 10–20 мкм, изометричные выделения, выполняющие поры. Они выделяются в ОРЭ белым цветом. В слое, особенно в приконтактной зоне, присутствует большое количество микропор, размер которых не превышает 40 мкм, а также микронные включения доломита (см. рис. 8, А–Г).

По данным РСМА, в слое фиксируются элементы-примеси с содержанием в среднем (в мас.%): Mg – 0,23, Mn – 0,21 и Fe – 0,84 (см. табл. 5). В отдельных спектрах отмечается Sr от 0,35 до 0,53 мас.%.

Далее следует слой шириной 1–2 мм, отчётливо выраженный светло-серой окраской при параллельных николях (см. рис. 6, А). Он хорошо виден и при скрещенных николях (см. рис. 6, Б, В). Слой образован тонкопризматическими, игольчатыми, плотно сросшимися кристалликами близкой ориентировки, образующими блоки кустовидной формы. Формирование таких блоков происходило из центров кристаллизации, расположенных на предыдущем слое, иногда непосредственно на перегородках. Для блоков характерно веерное угасание и значительная степень перекристаллизации. Размер блоков соответствует ширине слоя, часть из них переходит в следующий слой (см. рис. 6, В–Е).

Следующий слой, шириной 1–3 мм, при параллельных николях тёмно-коричневого цвета (см. рис. 6, А) также образован тонкопризматическими, игольчатыми плотно сросшимися кристалликами близкой ориентировки. Их рост происходил на окончании кристалликов предыдущего слоя. В процессе перекристаллизации формировались блоки призматической, а также эллипсовидной формы с неровным контуром и волнистым угасанием. Граница с предыдущим слоем

достаточно ровная, чётко выражена (см. рис. 6, В, Е). На отдельных фрагментах она фиксируется тонкой полоской, отражающей перерыв в кристаллизации. Степень перекристаллизации тёмно-коричневого слоя ниже, чем предыдущего и последующего.

Далее следует слой шириной около 2 мм при параллельных николях светло-серого, серого цвета. Распределение цвета зональное, пятнистое (см. рис. 6, А). Слой хорошо выражен и при скрещенных николях (см. рис. 6, В), что указывает на близкую ориентировку кристаллов в слое и отличие её от предыдущего. Контакт с предыдущим слоем пилообразный, обусловленный внедрением в него окончаний кристаллов предыдущего слоя. Он так же формировался тонкопризматическими, игольчатыми кристаллами на предыдущем слое без его замещения. В результате срастания и перекристаллизации мелких кристаллов формировались блоки призматической формы с волнистым угасанием. Степень перекристаллизации в блоках более высокая, чем в предыдущих слоях.

Этот слой непосредственно контактирует с крупнокристаллическим кальцитом, выполняющим центральные части камер (см. рисунки 6, А–В и 7, А, Б). Контакт, как правило, чётко выражен, ровный. На отдельных фрагментах наблюдается внедрение в крупные кристаллы окончаний игольчатых кристалликов. В ряде камер в зоне контакта заметна значительная перекристаллизация тонкопризматических, игольчатых кристаллов с образованием мелких изометричных, разноориентированных с ровным угасанием, размером 0,1–0,3 мм с дальнейшим их укрупнением до 1–2 мм (см. рисунки 6, В, Г и 7, А, Б). Иногда из таких кристаллов формируется слой шириной 2 мм с ровным контактом. На контакте слоя присутствуют редкие кристаллики пирита, образующие прерывистые цепочки. Отдельные кристаллы размером 0,03–0,06 мм имеют квадратную форму, отражающую кубический габитус пирита (см. рис. 7, Г).

Количество слоёв в камерах может быть различно. В образце, слой примыкающий к стенкам и перегородкам, светло-жёлтого цвета, непрозрачный, с просвечивающими зонами коричневого цвета. Последующие слои, просвечивающие коричневого цвета с различными оттенками. Ближе к центру камеры они светлее, до светло-жёлтого.

В ОРЭ слои слабо выражены, характерно пятнистое распределение оттенков (см. рис. 8, В–Д), что связано с неравномерным распределением элементов-примесей (см. табл. 5). На определённых участках контакты между ними имеют сложный, карманообразный контур, на других относительно ровный с цепочкой микропор. Для отдельных слоёв характерно большое количество микропор, размер которых достигает 40 мкм. Микропоры образуют цепочки по контурам кристаллов и их блоков. В зоне контакта слоёв присутствуют микронные включения пирита размером менее 5 мкм. Они расположены в микротрещинках и порах.

По данным РСМА, слои имеют близкий химический состав (см. табл. 5). Из элементов-примесей фиксируются Mg, Mn, Fe, а в отдельных спектрах и Sr с содержанием от 0,22 до 1,39 мас.%. Характерен достаточно широкий диапазон значений в отдельных спектрах.

Центральная часть камеры выполнена кристаллами изометричной и слабоудлинённой призматической формы, размером 0,5–1,5 мм с ровным угасанием. Они образуют блоки сложной формы с близкой ориентировкой кристаллов, размером 1,5–3 мм (см. рис. 7, Б–Г). При параллельных николях кальцит светло-серого, с фрагментами серого цвета (см. рис. 6, А). В кальците присутствуют микротрещинки, в которых фиксируются включения пирита размером менее 10 мкм (см. рисунки 7, В, Г и 8, Д). По таким микротрещинкам происходила коррозия кристаллов. По контурам кристаллов расположены прерывистые цепочки микропор размером до 5 мкм. Содержания элементов-примесей в среднем (в мас.%): Mg – 0,15, Mn – 0,60, Fe – 0,81, а в отдельных спектрах Sr – от 0,44 до 1,19. По химическому составу он близок кальциту, выполняющему слои (см. табл. 5). Близкий химический состав кальцита, выполняющего камеры, отражается и в близких оттенках в ОРЭ (см. рис. 8, А–Д). В образце центральные части камер светло-жёлтого цвета – полупрозрачные, а бесцветные – прозрачные.

Мергель тонкозернистый с пелитовой структурой. Контакт со стенкой ровный, чётко выражен (см. рисунки 7, Д и 8, А). Включения кварца и алюмосиликатов равномерно распределены в мергеле. Кварц угловатый, преимущественно изометричной формы, размером 10–100 мкм. Алюмосиликаты угловатой и округлой слабоудлинённой формы, размером 10–80 мкм. Контуры алюмосиликатов в шлифе и ОРЭ проявлены неотчётливо (см. рисунки 7, Е и 8, Е). В мергеле встречаются

мелкие (около 0,1 мм) фораминиферы. Их раковины выполнены кальцитом (см. рис. 7, Е). В мергеле присутствуют тонкие прожилки кальцита с изометричными, плотно сросшимися, разноориентированными кристаллами, размером 0,03–0,1 мм (см. рис. 7, Д).

В мергеле присутствуют микронные включения пирита, образующие скопления размером до 150 мкм (см. рис. 8, Е). Включения расположены в порах, микротрещинках, что указывает на их более позднее по отношению к кальциту образование. В мергеле фиксируются устойчивые низкие содержания фосфора (0,10–0,14 мас.%), что указывает на присутствие микровключений апатита. Количество пор в мергеле невелико. Их размер менее 50 мкм (см. рис. 7, Е).

Кальцит в мергеле образует мономинеральные выделения размером до 0,15 мкм. Содержания элементов-примесей в среднем составляет (в мас.%): Mg – 0,33, Mn – 0,66 и Fe – 1,19 (см. табл. 5), а в отдельных спектрах Sr – до 0,29. По химическому составу в нём отмечаются более высокие содержания Fe, чем в кальците, выполняющем стенки, перегородки и камеры аммонита. В образце мономинеральные выделения кальцита приводят к более светлым оттенкам мергеля.

По данным РСМА, установлены особенности химического состава основных минералов в аммоните. В доломите из элементов-примесей присутствуют устойчивые содержания Fe от 0,10 до 0,35 мас.%, в одном спектре фиксируется Sr – 0,79 мас.%. Относительно низкие содержания Mg, не превышающие 9,47 мас.%, обусловлены микронными размерами включений, что приводит к попаданию в спектр кальцита.

В апатите из элементов-примесей фиксируются устойчивые содержания Na от 0,15 до 0,24 мас.%, а также Fe от 0,17 до 0,35 мас.%. Содержания Fe коррелируют с повышенными содержаниями S (до 0,20 мас.%), что указывает на микровключения пирита, с которым апатит ассоциирует. В отдельных спектрах фиксируется Sr от 0,69 до 1,59 мас.%. По химическому составу апатит относится к гидроксиапатиту. В пирите элементы-примеси не фиксируются.

Химический состав алюмосиликатов разнообразен, что отражает их минеральный состав, установленный РКФА (см. табл. 1). Отметим присутствие железистого алюмосиликата, в котором зафиксировано содержание (в мас.%): Fe – 19,86, а также Sr – 0,59 , Mg – 4,29, Y – 0,28, при отсутствии K и Na. Предположительно, его мож-но отнести к глаукониту. В кварце элементы-примеси не фиксируются.

Обсуждение результатов исследования. Проведённые оптико-петрографические и электронно-зондовые исследования позволили установить последовательность минералообразования, структурные и минеральные особенности, химический состав минералов, объясняющие декоративные и технологические характеристики аммонитов.

Минерализация камер в аммонитах существенно различается. В стенках фрагментарно сохраняется арагонит. Из элементов-примесей для него характерны содержания Sr и Na. Стенки и перегородки преимущественно выполнены кальцитом с включениями апатита и доломита. На начальной стадии замещения арагонита кальцитом образуются тонкие разноориентированные кристаллы. Кальцит характеризуется низкими содержаниями элементов-примесей и по химическому составу близок арагониту. В дальнейшем проходила перекристаллизация кальцита с укрупнением кристаллов и образованием микровключений доломита и апатита. Для кальцита характерны относительно высокие содержания Mg, Mn и Fe. Тонкие конхиолиновые слои в стенках раковин замещались преимущественно гидроксиапатитом.

Неразрушенные гидростатические камеры последовательно заполнялись слоями кальцита различной структуры, прозрачности и цветовых оттенков. На контакте стенок и перегородок формировался тонкий слой, выполненный тонкозернистыми кристаллами с микровключениями пирита, доломита и апатита. В дальнейшем кальцит претерпевал перекристаллизацию с укрупнением кристаллов. Из центров кристаллизации, расположенных на первоначальном слое, образовались игольчатые, тонкопризматические, плотно сросшиеся кристаллы формирующие блоки сноповидной и кустовидной форм. На их окончаниях создаются последующие слои с аналогичной структурой, которые могут претерпевать перекристаллизацию с образованием более крупных кристаллов изометричной и слабоудлинённой формы. В большей степени перекристаллизация характерна на контакте с кальцитом, выполняющим центральную часть камер, которая представлена крупнокристаллическим кальцитом. Кристаллы плотно сросшиеся, изометричной и слабоудлинённой призматической формы, образующие блоки с близкой ориентировкой. На контакте с кальцитом, образующим

слои, присутствуют немногочисленные микрокристаллы пирита. Встречаются камеры, полностью выполненные крупнокристаллическим кальцитом (см. рис. 7, Д). Образование кристаллов кальцита происходило из многочисленных центров кристаллизации, расположенных в свободной части камеры.

Для кальцита, выполняющего неразрушенные гидростатические камеры, характерны значительные колебания содержаний элементов-примесей Mg, Mn, Fe и близкие средние значения. В отдельных спектрах фиксируются содержания Sr.

Прозрачность кальцита определяется структурой слоёв, размером, морфологией кристаллов, количеством микропор и микровключений. Центральные части камер, выполненные крупнокристаллическим кальцитом, преимущественно полупрозрачны, частично прозрачны. Слои кальцита, сложенные тонкокристаллическими, игольчатыми, тонкопризматическими кристаллами, непрозрачны, просвечивающие. Цветовая гамма кальцита определяется прозрачностью, количеством пор и микровключений, цветом подложки. Определённую роль играют содержания Mn и Fe.

Разрушенные гидростатические камеры выполнены тонкозернистым мергелем с пелитовой структурой. Кварц и алюмосиликаты распределены в мергеле равномерно и сцементированы кальцитом с микровключениями пирита и апатита. В мергеле присутствуют микротрещинки, выполненные изометричным, плотно сросшимся, тонкозернистым кальцитом. Участки мергеля, насыщенные кальцитом с относительно крупными кристаллами, более светлых оттенков. Количество пор невелико, что обуславливает хорошую полируемость мергеля.

Из микровключений, образованных в процессе минерализации раковин аммонитов, установлены доломит, апатит, пирит. Доломит присутствует в кальците, выполняющем стенки, перегородки и прилегающие к ним слои. Из элементов-примесей в нём фиксируются низкие содержания Fe. Апатит присутствует в стенках, перегородках, примыкающих к ним слоях кальцита и в мергеле. По химическому составу апатит относится к гидроксиапатиту. Из элементов-примесей в нём фиксируются низкие содержания Mg, Fe, Sr, Na. Микровключения пирита расположены в порах и микротрещинах преимущественно в зонах контакта стенок, перегородок, слоёв кальцита и в мергеле. Пирит образовался сингенетично и позднее кальцита. Элементы-примеси в пирите не фиксируются.

Количество пор невелико. Они имеют преимущественно микронный размер и расположены по контурам перегородок, стенок, кристаллов и их блоков. Небольшое количество микровключений и микропор в аммонитах при полной минерализации раковин делает их высокотехнологичными.

Выводы. В Республике Кабардино-Балкария аммониты собирают из отложений апта. Они могут использоваться в качестве ювелирно-поделочного материала. Проведёнными исследованиями установлено, что неразрушенные гидростатические камеры аммонитов выполнены преимущественно кальцитом (около 96 мас.%). Частично сохраняется арагонит, из включений установлены доломит, апатит, пирит. Жилые и разрушенные гидростатические камеры сложены мергелем, в котором установлены кварц, алюмосиликаты (иллит, каолинит, микроклин, альбит, хлорит), анатаз, представляющие донный морской осадок, сцементированный кальцитом. В процессе диагенеза образовались микровключения пирита и апатита. По минеральному составу аммониты отнесены к кальцитовому типу. Из элементов-примесей в аммонитах наблюдаются повышенные содержания Sr и Ba.

Фоссилизация раковин аммонитов проходила с образованием в основном кальцита, микровключений доломита, апатита, пирита с привносом большого количества элементов. В кальците из элементов-примесей фиксируются преимущественно Mg, Mn и Fe, содержание которых различается в различных зонах. Арагонит замещался главным образом кальцитом и частично апатитом с образованием микровключений доломита и пирита. Для кальцита характерна частичная перекристаллизация с укрупнением кристаллов.

Прозрачность кальцита определяется структурой слоёв, размером, морфологией кристаллов, количеством микровключений и микропор. Цветовая гамма кальцита определяется прозрачностью, цветом подложки, содержаниями Mn и Fe. Установленные минеральный и химический состав (включая микровключения и элементы-примеси) аммонитов позволяют проводить их идентификацию.

Аммониты Республики Кабардино-Балкария характеризуется широким диапазоном размеров, высокой декоративностью, положительными

технологическими и экологическими характеристиками, не уступающими как российским, так и зарубежным аналогам. Из них может изготавливаться широкий ассортимент интерьерных и ювелирных изделий, что позволяет максимально использовать собранный материал. Сбор аммонитов проводится в долинах рек без горных выработок, а это не требует значительных финансовых затрат и не нарушает экологию среды.

Авторы надеются, что данная статья, как и ранее опубликованные, послужит толчком к комплексному изучению объектов с аммонитами в качестве полезного ископаемого, активному вовлечению их в освоение.

Работа выполнена в рамках тематического госзадания МГУ им. М. В. Ломоносова, с использованием оборудования, приобретённого по Программе развития МГУ им. М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буканов В. В.* Цветные камни и коллекционные минералы : Энциклопедия. – Прага : Гранит, 2008. – 419 с.
2. *Друщиц В. В., Михайлова И. А.* Биостратиграфия нижнего мела Северного Кавказа. – М. : МГУ, 1966. – 190 с.
3. *Михайлова И. А., Бондаренко О. Б.* Палеонтология. В 2 частях. Часть 1. – М. : МГУ, 1997. – 448 с.
4. *Петроченков Д. А.* Аммолит. – М. : Горная книга, 2021 – 192 с.
5. *Петроченков Д. А.* Интерьерные и ювелирно-поделочные аммониты Африки. – М. : Горная книга, 2021. – 257 с.
6. *Петроченков Д. А.* Интерьерные и ювелирно-поделочные аммониты Европейской России. – М. : Горная книга, 2021. – 354 с.
7. *Петроченков Д. А.* Интерьерные и ювелирно-поделочные аммониты Ульяновской области. – М. : Горная книга, 2020. – 248 с.
8. *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.
9. *Снежко В. А., Богданова Т. Н., Снежко В. В.* Нижнемеловые отложения центральной и восточной части северного склона Большого Кавказа (палеонтологическое и литологическое сопоставление) // Региональная геология и металлогения. – 2018. – № 74. – С. 59–70.

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. *Drushchits V. V., Mikhaylova I. A.* Biostratigrafiya nizhnego mela Severnogo Kavkaza [Biostratigraphy of the Lower Cretaceous of the North Caucasus], Moscow, MGU publ., 1966, 190 p. (In Russ.)
3. *Mikhaylova I. A., Bondarenko O. B.* Paleontologiya. V 2 chastyakh. Chast' 1 [Paleontology. In 2 parts. Part 1], Moscow, MGU publ., 1997, 448 p. (In Russ.)
4. *Petrochenkov D. A.* Ammolit [Ammolit], Moscow, Gornaya kniga publ., 2021, 192 p. (In Russ.)
5. *Petrochenkov D. A.* Inter'yernyye i yuvelirno-podelochnyye ammonity Afriki [Interior and ornamental ammonites of Africa], Moscow, Gornaya kniga publ., 2021, 257 p. (In Russ.)
6. *Petrochenkov D. A.* Inter'yernyye i yuvelirno-podelochnyye ammonity Yevropeyskoy Rossii [Interior and ornamental ammonites of European Russia], Moscow, Gornaya kniga publ., 2021, 354 p. (In Russ.)
7. *Petrochenkov D. A.* Inter'yernyye i yuvelirno-podelochnyye ammonity Ul'yanovskoy oblasti [Interior and jewelry and ornamental ammonites of the Ulyanovsk region], Moscow, Gornaya kniga publ., 2020, 248 p. (In Russ.)
8. *Petrochenkov D. A., Bykhovskiy L. Z.* Yuvelirno-podelochnyye ammonity: problemy otsenki i perspektivy dobychi [Jewelery and ornamental ammonites: problems of assessment and prospects for production]. Mineral'nyye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye, 2018, No. 4, pp. 15–22. (In Russ.)
9. *Snezhko V. A., Bogdanova T. N., Snezhko V. V.* Nizhnemelovyye otlozheniya tsentral'noy i vostochnoy chasti severnogo sklona Bol'shogo Kavkaza (paleontologicheskoye i litologicheskoye sopostavleniye) [Lower Cretaceous deposits of the central and eastern part of the northern slope of the Greater Caucasus (paleontological and lithological comparison)]. Regional'naya geologiya i metallogeniya, 2018, No. 74, pp. 59–70. (In Russ.)

Статья поступила в редакцию 10.05.23; одобрена после рецензирования 29.05.23; принята к публикации 30.05.23.
The article was submitted 10.05.23; approved after reviewing 29.05.23; accepted for publication 30.05.23.