

УДК 553.5:549:551.763.1(470.65)

Научная статья

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ИНТЕРЬЕРНО-ЮВЕЛИРНЫХ РАКОВИН АММОНИТОВ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕГО АПТА РЕСПУБЛИКИ СЕВЕРНАЯ ОСЕТИЯ-АЛАНИЯ

Е.Ю. Барабошкин¹, Д.А. Петроченков²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, Москва, 119991, Россия

² Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе,
ул. Миклухо-Маклая 23, Москва, 117997, Россия

Аннотация. Впервые изучены стратиграфическое положение и минеральный состав раковин аммонитов интерьерного и ювелирного качества Республики Северная Осетия-Алания. Аммониты собраны в среднем течении р. Урух и происходят из отложений среднего апта, накапливавшихся в аноксидных обстановках. Комплекс исследования раковин аммонитов включал определение микротвердости, плотности, люминесценции, оптико-петрографический анализ, количественного химического и минерального состава, электронно-зондовые исследования. Аммониты состоят преимущественно из кальцита, пирита и арагонита. Стенки и перегородки раковин сохранили исходный арагонитовый состав. Жилые и разрушенные гидростатические камеры раковин выполнены мергелем. Из акцессорных минералов установлены микронные включения анкерита и апатита. Из элементов-примесей фиксируются Sr и Ni. Минерализация раковин начиналась с образования слоев пирита. По минеральному составу раковины аммонитов отнесены к кальцит-пиритовому типу.

Ключевые слова: аммониты, нижний мел, аптский ярус, пирит, кальцит, ювелирные материалы, Северный Кавказ

Original article

MINERAL COMPOSITION AND STRATIGRAPHIC POSITION OF INTERIOR JEWELRY AMMONITES FROM MIDDLE APTIAN OF REPUBLIC OF NORTH OSSETIA-ALANIA

E.Yu. Baraboshkin¹, D.A. Petrochenkov²

¹ Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991, Russia

² Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Exploration University,
Miklukho-Maklay 23, Moscow, 117997, Russia

Abstract. For the first time, the stratigraphic position and mineral composition of ammonites of interior and jewelry quality of the Republic of North Ossetia-Alania were studied. Ammonites were collected in the middle reaches of the Uruk River and in the Middle Aptian deposits accumulated in anoxic environments. The set of ammonite studies included the determination of microhardness, density, luminescence, optical-petrographic analysis, quantitative determination of chemical and mineral composition, electron probe studies. Ammonites consist mainly of calcite, pyrite and aragonite. The walls and septa of the shells retain the original aragonite composition. The body and destroyed gas chambers of the shells are made with marl. Micron inclusions of ankerite and apatite were found from accessory minerals. Of the impurity elements, Sr and Ni are fixed. The mineralization of the shells began with the formation of layers of pyrite. According to the mineral composition, the ammonites are classified as calcite-pyrite type.

Keywords: ammonites, Lower Cretaceous, Aptian, pyrite, calcite, jewelry materials, North Caucasus

В настоящее время аммониты широко представлены на мировом, включая российский, рынках в качестве коллекционных, интерьерных образцов и ювелирно-поделочного материала. Раковины аммонитов как поделочный и ювелирный материал входят в группу гидрогенных биоминеральных образований (Буканов [Bukanov], 2014). Из них изготавливается широкий спектр сувенирных изделий. Они характеризуются разнообразием минерального состава, определяющего их цветовые оттенки, текстурные и технологические характеристики. На мировой рынок раковины аммонитов поступают преимущественно из Мадагаскара, Марокко, Канады, а также России (Mychaluk et al., 2001; Mychaluk, 2009; Walaszczyk et al., 2014; Петровичев, Барабошкин [Petrochenkov, Baraboshkin], 2019; Петровичев [Petrochenkov], 2021a, б).

В Федеральном законе «О недрах» (ст. 1.2) установлено: «Добытые из недр полезные ископаемые... по условиям лицензии могут находиться в федеральной государственной... частной и иной формах собственности». Также законодательством не запрещается сбор ископаемых с поверхности земли, если территория не является природным объектом (геологическим или палеонтологическим). В результате в настоящее время в России сложился устойчивый рынок коллекционных образцов и изделий из раковин аммонитов, включающий интернет-магазины, аукционы, выставки продаж, магазины, имеющие соответствующие отделы, а иногда и полностью посвященные данной тематике. При этом раковины аммонитов законодательно в РФ не рассматриваются в качестве полезного ископаемого-ювелирно-поделочного сырья, а имеют статус коллекционного палеонтологического материала (Решение Комиссии таможенного союза от 17.11.2009 №132). В результате раковины аммонитов остаются слабоизученными геммологически, не проведена оценка перспективных объектов. Это существенно сдерживает их добычу, не позволяет ее упорядочить и контролировать. В экзогенных условиях раковины аммонитов быстро разрушаются, что приводит к утрате их значительного количества, включая и уникальные образцы. Также не проводится целенаправленного сбора раковин аммонитов в ходе добычи строительных материалов из карьеров для строительства инженерных сооружений (Петровичев, Быховский [Petrochenkov, Bykhovsky], 2018).

Сбор раковин аммонитов проводится и в Республике Северная Осетия-Алания на северном склоне Кавказа. Раковины аммонитов представлены в экспозиции ряда музеев, на российском и мировом рынках, оставаясь геммологически не изученными. В статье впервые представлены результаты детальных минерально-геохимических исследований раковин аммонитов из среднего апта Республики

Северная Осетия-Алания в качестве интерьерных образцов и ювелирного материала. Целью работ являлось установление минерального и химического состава раковин аммонитов, их текстурных особенностей, определяющих декоративные и технологические характеристики, особенности фоссилизации (минерализации) раковин аммонитов в процессе диагенеза морских отложений, изучение стратиграфического положения раковин аммонитов, определяющего критерии их поиска.

Методы исследований

Комплекс исследований раковин аммонитов ювелирно-поделочного качества проведен на кафедре минералогии и геммологии МГРИ, в ФГБУ «ВИМС» и ИГЕМ РАН. Он включал определение микротвердости, плотности, люминесценции, минерального и химического состава образцов, оптико-петрографический анализ, электронно-зондовые исследования.

Количественное определение химического состава раковинного вещества выполнено методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios MAX Advanced. Оптико-петрографический и минералогический анализ выполнен с использованием микроскопов «Полам Р-112» и «Leika DMRX». Микротвердость 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 определить химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), провести анализ образцов в обратнорассеянных электронах (ОРЭ). Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. Изготовлены декоративные спилы, кабошоны и ювелирные изделия. Проведено описание декоративных и технологических характеристик раковин аммонитов, что позволило установить возможность использования их в качестве ювелирного материала.

Стратиграфическое положение аммонитов

В настоящее время раковины аммонитов собираются в качестве коллекционных и интерьерных образцов в среднем течении р. Урух в окрестностях пос. Калух. Долина реки на участках сбора аммо-

нитов узкая, с крутыми и обрывистыми, постоянно разрушающимися берегами (рис. 1, 2, А). Высота террасы около 200 м, а обнаженный уступ с выходами коренных пород достигает высоты 10 м, на отдельных участках присутствуют осыпи.

На р. Урух пограничные верхнебарремско-нижеаптские отложения представлены конденсированным слоем оолитового известняка мощностью около 0,6 м. Предшественники относили его то к апту (Друщиц, Михайлова [Drushchits, Mikhailova], 1966), то вообще не упоминали (Егоян, Ткачук [Egoyan, Tkachuk], 1965). Нами установлено, что данный слой представляет собой горизонт конденсации, в кровлю которого по норам ракообразных попали фосфоритовые ядра нижеаптских *Deshayesites dechyi* Papp, *Deshayesites* spp. и др. (Друщиц, Михайлова [Drushchits, Mikhailova], 1966), характеризующие вышележащую толщу. В самих известняках нами встречены *Hemihoplites feraudianus* (d'Orbigny), *H. cf. rusticus* Vermeulen, *Eulytoceras* sp. и *Imerites* sp. Первая форма является видом-индексом зоны *Hemihoplites feraudianus* верхнего баррема, а последняя указывает присутствие зоны *Imerites giraudi*. Таким образом, возрастной интервал конденсированного слоя известняков отвечает почти всему верхнему баррему. Выше залегает темно-серый алевролит мощностью 5–6 м, в котором найдены расплющенные ядра *Deshayesites dechyi* Papp, характеризующих зону *Deshayesites dechyi* — *D. deshayesi* нижнего апта (Друщиц, Михайлова [Drushchits, Mikhailova], 1966), а еще выше, после задернованного участка, обнажаются отложения среднего апта. Присутствие аналогов зоны *Dufrenoya furcata* нижнего апта в данном разрезе пока не подтверждено.

Нижние 50–60 м среднего апта сложены чистыми черными глинами с пиритовыми конкрециями и пиритизированными перламутровыми раковинами аммонитов *Colombiceras subtolieri* (Kasansky), *Aconeceras nisum* (d'Orbigny), *Tetragonites heterosulcatus* (Anthula), *Salfeldiella guettardi* (Raspail), *Zurcherella* sp., *Jaubertella* sp., *Ptychoceras* sp., а также *Epicheloniceras subnodosocostatum* (Sinzow), являющийся видом-индексом одноименной зоны (рис. 2, 3) (Друщиц, Михайлова [Drushchits, Mikhailova], 1966). Именно из этого интервала происходят все обсуждаемые ниже находки раковин аммонитов.

Глины среднего апта накапливались в аноксических обстановках, что привело к образованию пиритовых конкреций, консервации органического вещества и сохранению арагонита раковин аммоноидей. В этом отношении разрез Урух уникален, поскольку в соседних районах подобные обстановки на том же стратиграфическом уровне отсутствовали.

Еще выше располагается толща черных алевроитистых глин и алевролитов с пачками темно-серых глинистых биотурбированных алевролитов и песчаников (130–140 м) и горизонтами известковых конкреций, часто имеющих шарообразную форму, в которых Е.Ю. Барабошкиным встречены аммониты *Acanthohoplites* sp. и *Parahoplites* sp., указывающие на принадлежность к зоне *Parahoplites melchioris*.

Завершают разрез апта серые слюдистые алевролиты мощностью до 45 м. Они содержат рассеянные мелкие конкреции сидерита, к которым, по данным Е.Ю. Барабошкина, приурочены раковины *Acanthohoplites* aff. *subangulicostatus* Sinzow, *A. aff. trautscholdi* (Simonovich, Bacevich Sorokin), *Eodouvilleiceras clansayense* (Jacob), характеризующие зону *Nolaniceras nolani* верхнего апта. Над алевролитами залегают темно-серые плотные слюдистые глины мощностью до 65 м, в которых встречаются аммониты рода *Hypacanthoplites* верхнеаптской зоны *Hypacanthoplites jacobi*.

Выше с размывом и фосфоритовым конгломератом в основании залегают глины альба.

Раковины аммонитов собираются преимущественно на участке протяженностью около 500 м (рис. 1). Они распространены исключительно в отложениях зоны *Epicheloniceras subnodosocostatum* среднего апта, но встречаются достаточно редко. Раковины находятся непосредственно в темных плотных глинах, которые достаточно легко разбираются на отдельные плитки при помощи геологического молотка. В ходе разрушения породы природными агентами и вымывания глинистой фракции раковины концентрируются на поверхности обнажений, где их и собирают (рис. 2, В, Г). Пирит неустойчив в окислительной и влажной среде, и поэтому раковины быстро разрушаются.

Геммологические характеристики аммонитов

Неразрушенные гидростатические камеры аммонита, по данным РКФА, состоят из (мас.%): кальцита — 74, пирита — 19 и арагонита — 6, фиксируются следы иллита и анкерита (табл. 1). Арагонит образует стенки и перегородки раковины. По данным РФА, фиксируются высокие содержания СаО, Fe, S и ППП, сумма которых составляет 97,94 мас.% (табл. 2), что подтверждает преимущественно известково-пиритовый состав раковин. Присутствующие также Na₂O, MgO и MnO могут быть связаны с кальцитом и арагонитом. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания (мас.%) Sr — 0,0382 и Ni — 0,0112 (табл. 3).

Стенки жилой камеры и перегородки разрушенных гидростатических камер раковины заполнены мергелем и состоят из (мас.%): кальцит — 66,

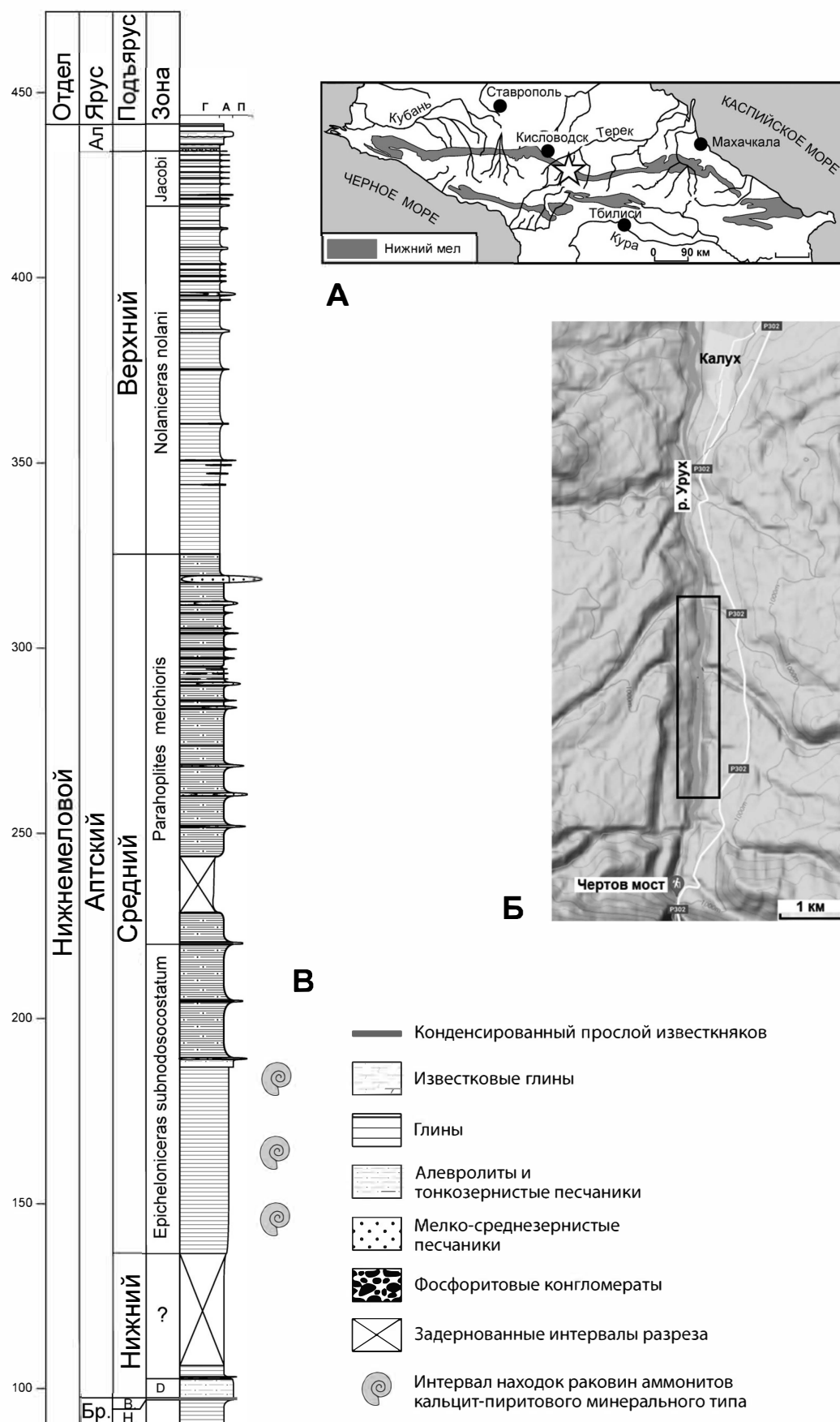


Рис. 1. Расположение (А, Б), строение разреза и интервал находок раковин аммонитов (В) в аптских отложениях долины р. Урух, окрестности пос. Калух: Ал – альбский, Бр – барремский, Н – нижний, В – верхний, D – зона *Deshayesites dechyi* – *D. deshayesi*, Jacobi – зона *Hypacanthoplites jacobi*; Г – глины, А – алевролиты, П – песчаники. Данные Е.Ю. Барабошкина

Fig. 1. Location (A, B), structure of the section and interval of finds of ammonite shells (C) in the Aptian deposits of the valley of the Uruk River, environs of the Kalukh Village. Abbreviations: Ал – Albian, Бр – Barremian, Н – lower, В – upper, D – *Deshayesites dechyi* – *D. deshayesi* Zone, Jacobi – *Hypacanthoplites jacobi* Zone; Г – clays, А – siltstones, П – sandstones. Data by E.Yu. Baraboshkin



Рис. 2. А — вид на правый борт долины р. Урух в окрестностях пос. Калух с маркирующим пластом верхнебарремско-нижнеаптских известняков, выше которого начинается толща черных глин среднего апта с аммонитами; В — раковина аммонита кальцит-пиритового минерального типа (стрелка) в глинах среднего апта; Г — раковины аммонитов, собранные на левом борту долины р. Урух. Фотографии авторов

Fig. 2. А — view of the right side of the Uruk River valley in the vicinity of the village of Kalukh with a marker bed of Upper Barremian — Lower Aptian condensed limestones, above which a sequence of black clays of the Middle Aptian with ammonites begins; В — ammonite shell of calcite-pyrite mineral type (arrow) in Middle Aptian clays; Г — ammonites shells collected on the left side of the Uruk River valley. Photos by the authors

пирит — 17, арагонит — 2, кварц — 7, каолинит — 3, плагиоклаз — 3, иллит — 2 (табл. 1). Отметим повышенные содержания TiO_2 — 0,27 мас.% (табл. 2), указывающие на присутствие минералов титана, характерных для прибрежно-морских отложений. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания (мас.%) Sr — 0,0277, Ni — 0,0109, а также Ba — 0,0097 (табл. 3).

По минеральному составу аммониты выделены в кальцит-пиритовый тип (Петроченков, Быховский [Petrochenkov, Bykhovsky], 2018; Петроченков, Барабошкин [Petrochenkov, Varaboshkin], 2019). Раковины преимущественно небольшого размера — от 1,5 до 10 см в диаметре (рис. 3) обычно замещены мергелем и фрагментированы. Мелкие раковины диаметром до 3 см, как правило, полностью пиритизированы. Обычно частично сохраняется перламутровый слой белого или коричнево-серого цвета с иризацией в красных, оранжевых и зеленых тонах. Отдельные раковины имеют рельефную скульптуру с ребрами, пережимами и бугорками. Поверхность ядер аммонитов пиритового состава имеет черный цвет.

Камеры преимущественно полностью минерализованы. Неразрушенные гидростатические камеры выполнены пиритом и кальцитом, а жилые и разрушенные — мергелем (рис. 3, ж). Встречаются раковины, в которых неразрушенные газовые камеры минерализованы не полностью с образованием жезд. Такие камеры содержат пирит.

Стенки и перегородки толщиной менее 0,5 мм сохраняют обычно исходный арагонитовый состав. Они светло-серого цвета, хорошо видны на темном фоне прилегающего пирита. При увеличении в них видна мелкая вкрапленность пирита. Микротвердость арагонита в среднем 260 кг/мм². Люминесценция стенок и перегородок не наблюдается.

К стенкам и перегородкам примыкают слои пирита шириной от 0,3 до 1,5 мм. В зонах контакта стенок и перегородок их ширина может возрастать до 2 мм. В крупных раковинах встречаются фрагменты пирита до 10 мм. В камерах, выполненных мергелем, слои пирита, как правило, отсутствуют. Слои пирита плотные, состоят из мелких (менее 0,5 мм) кристаллов сложной призматической формы с пирамидальными окончаниями. Полированные поверхности таких слоев стального цвета и с металлическим блеском. Контакты с перегородками и стенками ровные, с кальцитом и мергелем, выполняющим камеры, мелкозубчатые, что обусловлено пирамидальными окончаниями кристаллов пирита. Микротвердость пирита около 1252 кг/мм². Плотность полностью пиритизированных раковин от 4,05 до 4,26 г/см³. Люминесценция пирита не наблюдается.

Кальцит, выполняющий камеры, бесцветный прозрачный, желтоватых оттенков полупрозрачный. Кристаллы плотно сросшиеся сложной изометричной и слабоудлиненной формы. Видимые поры и минеральные включения отсутствуют. Размер кристаллов преимущественно от 2 до 5 мм и достигает 10 мм. Небольшие камеры могут быть выполнены одним или двумя кристаллами. Последовательного образования слоев при минерализации не наблюдается. Некоторые камеры выполнены кальцитом и мергелем. Контакты кальцита с мергелем как четкие, так и расплывчатые, а линия контакта неровная. Микротвердость кальцита изменяется от 192 до 232 кг/мм². Плотность фрагментов раковин, выполненных арагонитом, пиритом и преимущественно кальцитом около 3,08 г/см³. Люминесценция проявляется слабо в желтоватых тонах. Кальцит хорошо полируется до стеклянного блеска с ровной поверхностью.

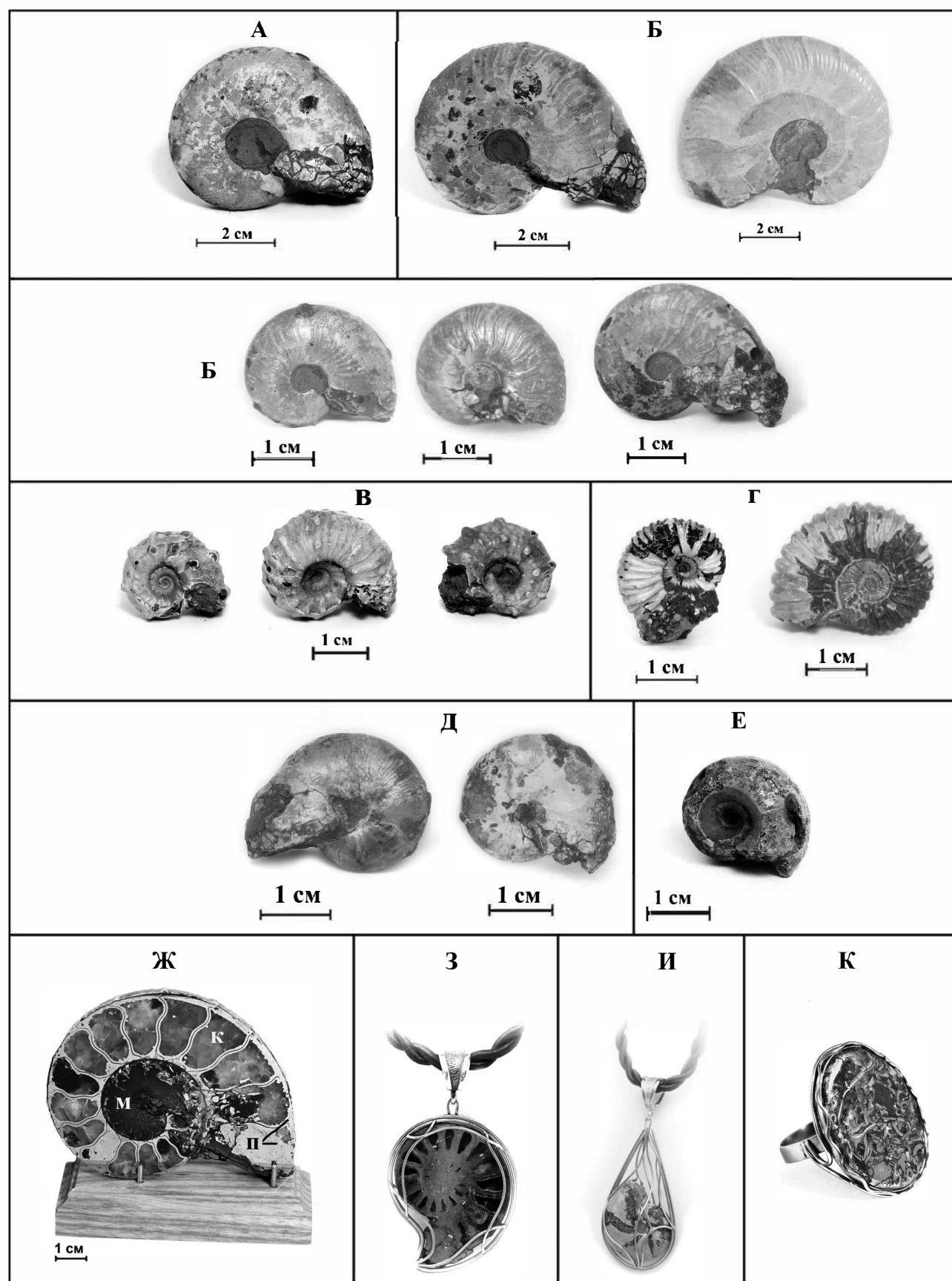


Рис. 3. Раковины аммонитов кальцит-пиритового минерального типа. Роды: *Melchiorites* (А), *Zurcherella* (Б), *Epicheloniceras* (В), *Colombiceras* (Г), *Phylloceras* (*Hypophylloceras*) (Д), *Jaubertella* (Е); продольный распил аммонита (Ж); ювелирные изделия: кулон с продольным распилом аммонита (З), кулон с целым аммонитом частично сохранившим перламутровый слой (И), кольцо с кабшоном аммонита (К). К – кальцит, П – пирит, М – мергель. Коллекция авторов

Fig. 3. Ammonites of calcite-pyrite mineral type. Genera: *Melchiorites* (A), *Zurcherella* (Б), *Epicheloniceras* (В), *Colombiceras* (Г), *Phylloceras* (*Hypophylloceras*) (Д), *Jaubertella* (Е); longitudinal cut of ammonite (Ж); jewelry: a pendant with a longitudinal cut of ammonite (З), a pendant with a whole ammonite partially preserved nacreous layer (И), a ring with an ammonite cabochon (К). К – calcite, П – pyrite, М – marl. Collection of authors

Таблица 1

Минеральный состав раковин аммонитов по данным РКФА

Table 1

Mineral composition of ammonite shells according to XRDA data

№ образца	Характеристика образца	Минеральный состав	Содержание, мас. %
CO-1	Фрагменты раковин аммонитов, включающие камеры, выполненные кальцитом и пиритом	Кальцит Арагонит Пирит Иллит Анкерит	74 6 19 следы следы
CO-2	Фрагменты раковин аммонитов, включающие камеры, выполненные мергелем	Кальцит Арагонит Пирит Кварц Каолинит Плагиоклаз Иллит	66 2 17 7 3 3 2

Таблица 2

Химический состав раковин аммонитов по данным РФА

Table 2

Chemical composition of ammonite shells according to XRF data

№ образца	Содержание компонента, мас. %											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe общ.	P ₂ O ₅	S общ.	ППП
CO-1	0,13	0,35	0,10	0,60	0,02	43,56	0,01	0,35	11,97	0,09	9,23	33,18
CO-2	0,32	0,78	6,53	18,22	0,67	31,53	0,27	0,17	10,57	0,05	7,31	21,75

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в раковинах аммонитов по данным РФА

Table 3

Minor element contents in ammonites shells according to XRF data

№ образца	Содержание компонента, мас. % × 10 ⁻⁴													
	Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	U	Th	Pb	As
CO-1	< 10	< 10	15	112	22	14	< 10	382	< 10	22	< 5	< 5	10	29
CO-2	18	14	15	109	26	65	27	277	28	97	< 5	< 5	31	18

Мергель тонкозернистый серого цвета от светлых до темных тонов. Распределение зон различных оттенков пятнистое, зональное, преимущественно с нечеткими контурами. В мергеле присутствует большое количество фрагментов стенок и перегородок, выполненных арагонитом, существенно реже наблюдаются слои пирита. Микротвердость мергеля низкая, около 114 кг/мм². Плотность камер, образованных арагонитом, пиритом и преимущественно мергелем, около 2,99 г/см³. Люминесценция мергеля не проявлена. Мергель в целом хорошо полируется до стеклянного блеска с ровной поверхностью. Отдельные участки, содержащие большое количество пор и микротрещин, полируется до матового. Раковины, в которых большая часть камер заполнена мергелем, коммерческого интереса не представляют.

Раковины аммонитов кальцит-пиритового состава по декоративным и технологическим характеристикам представляют коммерческий интерес в качестве вставок в ювелирные изделия (рис. 3, 3–К). В этих целях используются преимущественно продольные спилы и кабошоны, сделанные из фрагментов. При распиловке раковин часто удается получить две симметричные половинки, что позволяет изготавливать комплекты. Мелкие целые раковины с сохранившимся перламутровым слоем, а также ядра аммонитов с полированной пиритовой поверхностью могут использоваться для изготовления кулонов и колец. Крупные, более 5 см в диаметре, раковины как с хорошо сохранившимся перламутровым слоем, так и продольные спилы представляют интерес в качестве интерьерных образцов (рис. 3, Ж). Продольные спилы, несомненно, будут востребованы

в качестве вставок в интерьерных изделиях (столешницы, шкатулки, декоративные панно). Большое разнообразие раковин аммонитов различной формы и скульптуры позволяет рассматривать их и в качестве декоративных образцов (рис. 3, А–Е).

Оптико-петрографические и электронно-зондовые исследования

В прозрачных шлифах и ОРЭ изучены продольные спилы раковин, включающие стенки и перегородки, камеры, заполненные бесцветным, прозрачным кальцитом, пиритом и мергелем (рис. 4). Стенки толщиной около 0,2 мм, перегородки – от 0,1 до 0,15 мм – преимущественно сохранили арагонитовый состав. Отдельные их фрагменты состоят из пирита или кальцита, замесившими арагонит. Кристаллы кальцита призматической формы, часто имеют сложный контур и ориентированы вдоль стенок и перегородок. В стенках наблюдаются фрагменты, в которых центральная часть замещена кальцитом, а краевые – пиритом (рис. 4, В, Е). Некоторые стенки и перегородки разрушены, их фрагменты в камерах сцементированы кальцитом (рис. 4, Ж). В отдельных случаях разрушение стенок и перегородок могло быть связано с ростом кристаллов кальцита в камерах.

По данным РСМА, в арагоните из элементов-примесей фиксируются содержания в среднем (мас.%): Mg – 0,35, Mn – 0,61, и Fe – 1,55 (табл. 4), а в отдельных спектрах – Sr – до 0,42, Na – до 0,45, Y – до 0,38. Определены устойчивые содержания R – до 0,39 мас.%, которые указывают на присутствие апатита, характерного минерала раковин аммонитов (Петроченков, Барабошкин [Petrochenkov, Varaboshkin], 2019; Петроченков [Petrochenkov], 2021a, б), а также S – до 0,27 мас.%, подтверждая присутствие пирита.

К стенкам и перегородкам примыкают слои пирита толщиной от 0,15 до 0,4 мм (рис. 4, А–В, Д–Ж). Слои плотные, количество пор и минеральных включений, представленных кальцитом, невелико, а их размер не превышает 0,06 мм. Присутствуют редкие микротрещинки, выполненные кальцитом, которые пересекают слои пирита. Контакт слоев с кальцитом, заполняющим камеры, неровный, зубчатый, обусловленный различным размером кристаллов пирита и пирамидальной формой их окончаний. Рост кристаллов кальцита начинался на окончаниях кристаллов пирита без их метасоматического замещения. По данным РСМА, сумма содержаний S и Fe в пирите изменяется от 98,44 до 98,48 мас.%. Из элементов-примесей фиксируются устойчивые содержания Co в среднем 0,30 мас.%. В отдельных спектрах отмечены максимальные (мас.%): Ni – 0,21, Cu – 0,18, Zn – 0,18, Ag – 0,22 и Te – 0,29.

Гидростатические камеры заполнены кальцитом полностью. Кристаллы плотно сросшиеся. Присутствует небольшое количество пор, которые располагаются преимущественно по контактам кристаллов (рис. 4, А–В, Д–Ж). Размер пор, как правило, менее 0,05 мм и не превышает 0,15 мм. Минеральные включения в кальците представлены пиритом и располагаются в краевых частях камер. Их количество невелико, а размер не превышает 0,06 мм.

Есть камеры, выполненные разноориентированными изометричными кристаллами кальцита сложной формы; некоторые из них заполнены несколькими крупными кристаллами близкой ориентировки. Присутствуют камеры, выполненные несколькими крупными блоками, образованными срастанием удлиненных призматических и копьевидных кристаллов. Такие блоки имеют мозаичное и веерное угасание. При росте кристаллов из центра кристаллизации, расположенных на слое пирита, образуются сноповидные агрегаты с веерным угасанием. Последовательного образования слоев при минерализации камер не наблюдается. Заполнение камер кальцитом осуществлялось одновременно из многочисленных центров кристаллизации.

Кальцит, заполняющий камеры, в ОРЭ ровного серого цвета (рис. 4, Д–Ж). По данным РСМА, кальцит, выполняющий камеры из элементов-примесей, содержит в среднем (мас.%): Mg – 0,27, Mn – 0,52, и Fe – 1,26 (табл. 4). Диапазон содержаний элементов в спектрах достаточно широк и отражает химический состав кальцита различных камер. В отдельных камерах содержание элементов-примесей снижается, составляя в среднем (мас.%): Mg – 0,10, Mn – 0,32 и Fe – 0,66, в других увеличивается – Mg – до 0,38, Mn – до 0,74 и Fe – до 2,13. При увеличении содержаний элементов-примесей уменьшается соответственно содержание Ca. В отдельных спектрах фиксируются (мас.%) Sr – 1,74, Y – 0,41 и Sc – 0,39. Различий в содержании элементов-примесей в кальците, выполняющем краевые и центральные части камер, не наблюдается.

Мергель выполняет разрушенные гидростатические и жилую камеры аммонита (рис. 4, А, Г, Ж). Он представляет тонкозернистый агрегат с пелитовой структурой и мономинеральными зонами кальцита. Присутствуют многочисленные включения кварца, алюмосиликатов и пирита, сцементированные кальцитом. Включения пирита микронного размера образуют при срастании более крупные выделения размером до 0,5 мм. В краевых зонах присутствуют многочисленные фрагменты септ раковины, выполненные арагонитом, и пиритового слоя, сцементированные кальцитом (рис. 4, Ж). Это указывает, что разрушение камер произошло после формирования слоев пирита.

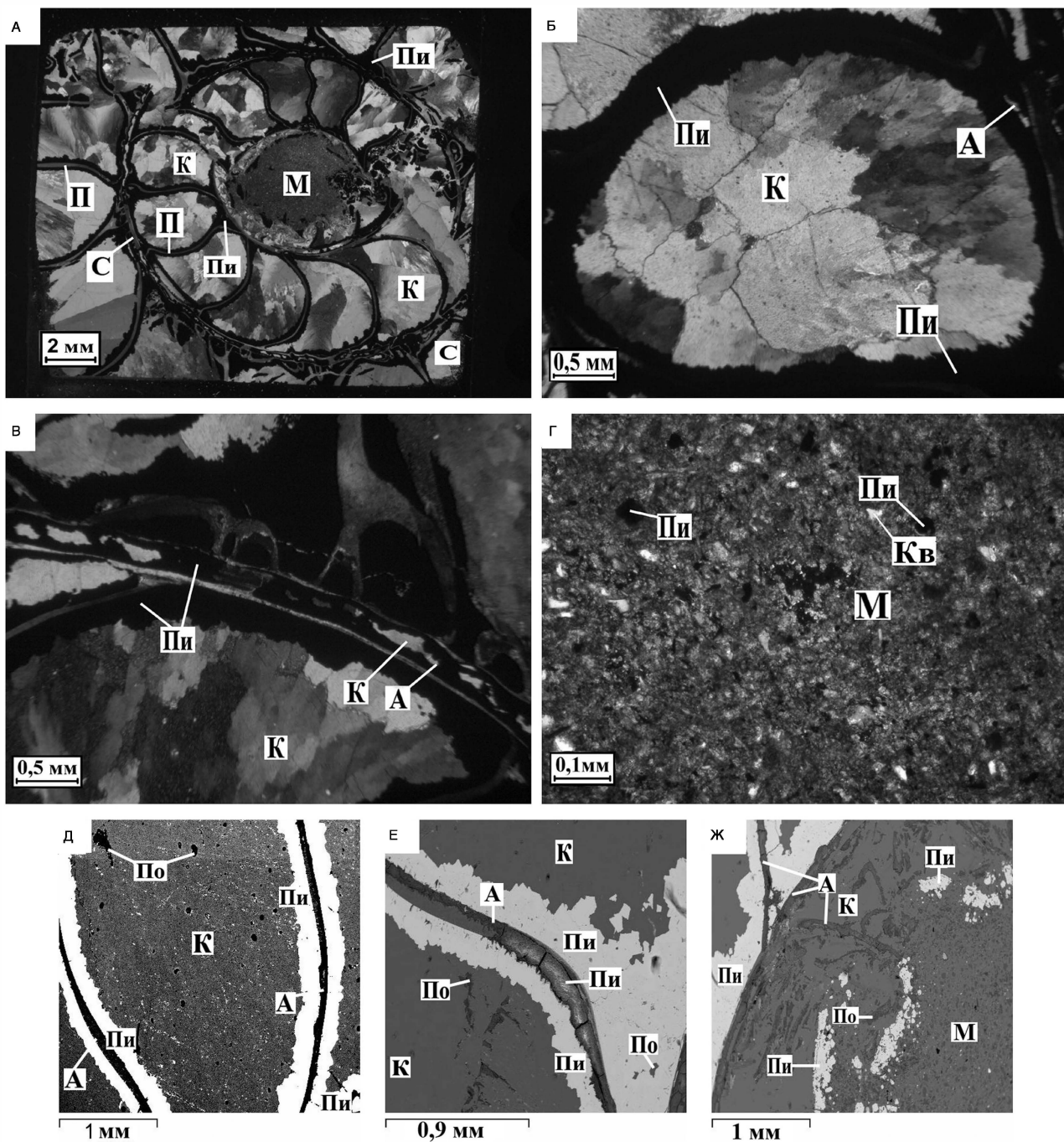


Рис. 4. Продольный распил аммонита, демонстрирующий стенки (С) и перегородки (П) раковины, камеры, выполненные кальцитом (К), пиритом (Пи) и мергелем (М), в прозрачном шлифе (никколи х) (А–Г) и ОРЭ (Д–Ж). А – арагонит, Кв – кварц, По – поры

Fig. 4. Longitudinal section of ammonite shell, including wall (C) and septa (П) of the shell. Chambers filled by calcite (K), pyrite (Пи) and marl (M), studied in a transparent section (Nicoli X) (A–Г) and WEM (Д–Ж). A – aragonite, Кв – quartz, По – pores

По данным РСМА, в большинстве спектров фиксируется большое количество элементов, что отражает тонкозернистую размерность и полиминеральный состав мергеля. Во всех спектрах фиксируется содержание Са, подчеркивающее карбонатный состав мергеля. Содержания Na, K, Al, Si связаны с кварцем и алюмосиликатами, S и Fe – с пиритом, установленные РКФА (табл. 1). Содержание Р до 0,40 мас.% указывают на присутствие апатита, не установленного РКФА из-за небольшо-

го количества. В кальците из элементов-примесей фиксируются содержания в среднем (мас.%): Mg – 0,41, Mn – 0,55, и Fe – 1,83. В отдельных спектрах отмечены Sr – 1,19, Y – 0,25 и Sc – 0,26. По химическому составу кальцит, выполняющий различные структурные элементы раковины, близок (табл. 4).

Проведенные оптико-петрографические и электронно-зондовые исследования уточнили минеральный состав, структурные особенно-

Химический состав кальцита в раковине аммонита по данным РСМА

Таблица 4

Chemical composition of calcite in ammonite shell according to XRS microanalysis

Table 4

Характеристика кальцита	Содержание элемента, мас. %.				
	Mg	Mn	Fe	Ca	O
В стенках и перегородках (3)хх	0,34–0,36* 0,35	0,47–0,74 0,61	1,09–2,01 1,55	35,21–36,84 36,03	15,79–16,05 15,92
В камерах (18)	0,07–0,38 0,27	0,15–0,74 0,52	0,42–2,13 1,26	35,11–38,46 36,59	15,39–16,21 15,82
В мергеле (5)	0,32–0,56 0,41	0,48–0,60 0,55	1,69–2,04 1,83	36,20–36,92 36,47	15,94–16,18 16,02

Примечание: * — над чертой крайние значения, под чертой — средние, хх — число спектров

сти раковин аммонитов, установили содержания элементов-примесей в кальците и пирите, преимущественно выполняющих раковины. Это позволяет проводить идентификацию раковин аммонитов и установить их фоссилизацию в процессе диагенеза.

Заключение

В Республике Северная Осетия-Алания собираются раковины аммонитов коммерческого качества кальцит-пиритового минерального типа на локальном участке долины р. Урух. Раковины аммонитов находятся в отложениях среднего апта, представленных чистыми черными глинами аммонитовой зоны *Epicheloniceras subnodosocostatum*, накапливавшимися в аноксических обстановках, что привело к образованию пиритовых конкреций, консервации органического вещества, хорошей сохранности арагонита и пиритизации раковин аммоноидей.

Неразрушенные гидростатические камеры раковин аммонитов состоят (мас.%): кальцит — 74%, арагонит — 6%, пирит — 19%. Стенки и перегородки раковин сохранили преимущественно исходный арагонитовый состав. Фрагментарно они замещались пиритом и кальцитом. Из элементов-примесей фиксируются повышенные содержания Sr и Ni. Мергель, выполняющий жилые и разрушенные гидростатические камеры, состоит (мас.%): кальцит — 66, арагонит — 2, пирит — 17, кварц — 7, алюмосиликаты, представленные каолинитом, плагиоклазом, иллитом — 8. Из элементов-

примесей в мергеле также фиксируются Sr и Ni. Из аксессуарных минералов в раковинах присутствуют микронные включения анкерита (табл. 1) и апатита. В кальците из элементов-примесей отмечены Mg, Mn и Fe. По химическому составу кальцит, выполняющий различные структурные элементы раковин, почти идентичен. По минеральному составу аммониты отнесены к кальцит-пиритовому типу.

В процессе фоссилизации раковин аммонитов были вновь образованы кальцит, пирит, анкерит и апатит. Кварц, каолинит, плагиоклаз, иллит — это компоненты фонового морского осадка. Минерализация камер аммонита начиналась с образования слоев пирита, на которые осаждался кальцит. Процесс минерализации происходил без заметного метасоматического замещения. Установленный минеральный и химический состав раковин аммонитов, включая элементы-примеси и микровключения, позволяет провести их идентификацию.

Раковины аммонитов кальцит-пиритового минерального типа, распространенные в нижнемеловых отложениях на территории Республики Северная Осетия-Алания, характеризуются высокой декоративностью и положительными технологическими характеристиками, что позволяет широко использовать их в качестве интерьерных образцов и ювелирного материала.

Финансирование

Работа выполнена в рамках тематического задания МГУ имени М.В. Ломоносова, с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

- Буканов В.В. Цветные камни и коллекционные минералы. Энциклопедия. СПб, 2014. 464 с.
Друщиц В.В., Михайлова И.А. Биостратиграфия нижнего мела Северного Кавказа. М.: Изд-во Московского

университета, 1966. 190 с.

Егоян В.Л., Ткачук Г.А. К стратиграфии готерива Северного Кавказа // Труды Краснодарского филиала Всесоюзного нефтегазового научно-исследовательского

института (КФ ВНИИ). 1965. Вып. 1. С. 244–285.

Петроченков Д.А. Интерьерные и ювелирно-поделочные аммониты Африки. М.: Горная книга, 2021а. 256 с.

Петроченков Д.А. Интерьерные и ювелирно-поделочные аммониты Европейской России. М.: Горная книга, 2021б. 352 с.

Петроченков Д.А., Барабошкин Е.Ю. Коллекционные, интерьерные и ювелирные аммониты из отложений нижнего апта Ульяновской области // Отечественная геология. 2019. № 1. С. 79–88.

Петроченков Д.А., Быховский Л.З. Ювелирно-поделочные аммониты: проблемы оценки, перспективы добычи // Минеральные ресурсы России. Экономика и

управление. 2018. № 4. С. 15–22.

Mychaluk K. Update on ammonite production from Southern Alberta, Canada // *Gems & Gemology*. 2009. Vol. 45, N 3. P. 192–196.

Mychaluk K.K., Levinson A., Russelle H. Ammolite: Iridescent fossilized ammonite from Southern Alberta, Canada // *Gems & Gemology*. 2001. Vol. 37, N 1. P. 4–25.

Walaszczyk I., Kennedy W.J., Dembicz K., Gale A.S., Praszlier T., Rasoamiamanana A.H., Randrianaly H. Ammonite and inoceramid biostratigraphy and biogeography of the Cenomanian through basal Middle Campanian (Upper Cretaceous) of the Morondava Basin, western Madagascar // *Journal of African Earth Sciences*. 2014. Vol. 89. P. 79–132.

REFERENCES

Bukanov V.V. Colored stones and collectible minerals. Encyclopedia. Sankt-Petersburg, 2014:1–464. (In Russian).

Drushchits V.V., Mikhailova I.A. Biostratigraphy of the Lower Cretaceous of the North Caucasus. Moscow: Moscow University Press, 1966:1–190. (In Russian).

Egoyan V.L., Tkachuk G.A. To the Hauterivian stratigraphy of North Caucasus. In: *Trudy Krasnodarskogo filiala Vsesoyuznogo neftegazovogo nauchno-issledovatel'skogo instituta (KF VNII)*. 1965. 1:244–285. (In Russian).

Mychaluk K. Update on ammonite production from Southern Alberta, Canada. *Gems & Gemology*. 2009. 45(3):192–196.

Mychaluk K.K., Levinson A., Russelle H. Ammolite: Iridescent fossilized ammonite from Southern Alberta, Canada. *Gems & Gemology*. 2001. 37(1):4–25.

Petrochenkov D.A. Interior and jewelry ornamental ammonites of Africa. Moscow: Publishing House “Gornaya

Kniga”, 2021a:1–256. (In Russian).

Petrochenkov D.A. Interior and ornamental ammonites of European Russia. Moscow: Publishing House “Gornaya Kniga”, 2021b:1–352. (In Russian)

Petrochenkov D.A., Baraboshkin E.Yu. Collectible, interior and jewelry ammonites from the Lower Aptian deposits. Ulyanovsk region. *Otechestvennaya geologiya*. 2019. 1:79–88.

Petrochenkov D.A., Bykhovsky L.Z. Jewellery/ornamental ammonite: problems of valuation and production prospects. *Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2018. 4:15–22. (In Russian).

Walaszczyk I., Kennedy W.J., Dembicz K., Gale A.S., Praszlier T., Rasoamiamanana A.H., Randrianaly H. Ammonite and inoceramid biostratigraphy and biogeography of the Cenomanian through basal Middle Campanian (Upper Cretaceous) of the Morondava Basin, western Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*. 2014. 89:79–132.

Сведения об авторах: Барабошкин Евгений Юрьевич — докт. геол.-минерал. наук, проф. каф. региональной геологии и истории Земли геологического ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова, *e-mail*: ejbaraboshkin@mail.ru; Петроченков Дмитрий Александрович — канд. геол.-минерал. наук, доцент, зав. каф. минералогии и геммологии РГГРУ имени Серго Орджоникидзе, *e-mail*: p-d-a@mail.ru

Information about the authors: Evgeny Yu. Baraboshkin – Doctor of Science (Geol.-Mineral.), professor of the Department of Regional Geology and Earth History, Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University, *e-mail*: ejbaraboshkin@mail.ru; Dmitry A. Petrochenkov – Candidate of Science (Geol.-Mineral.), Head of Department Mineralogy and Gemology, Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, *e-mail*: p-d-a@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023

Received 29.04.2023