На правах рукописи

Петроченков Дмитрий Александрович

Геммологические характеристики нетрадиционных ювелирных и ювелирно-поделочных камней (на примере касситерита и аммонитов)

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

003471753

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре геммологии Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (РГГРУ)

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук, профессор Солодова Юлия Петровна

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук Ожогина Елена Германовна

доктор геолого-минералогических наук, профессор Портнов Александр Михайлович

Ведущая организация: Учреждение Российской Академии наук Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН

Защита состоится 5 июня 2009 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета Д.216.005.01 во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС») по адресу: 119017 Москва, Старомонетный пер., д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВИМС»

Автореферат разослан 2 мая 2009 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук Шурига Т.Н.

Введение

Некоторые минералы ювелирного качества достаточно редки, что позволяет отнести их к нетрадиционной группе ювелирных камней. Одним из таких минералов является касситерит, известный человеку с бронзового века и активно добываемый на протяжении пяти тысячелетий, как источник олова. При этом касситерит по своим свойствам – высоким показателям преломления (1,9-2,1), дисперсии (0,07), твёрдости (7), разнообразной окраске – не уступает многим известным ювелирным разновидностям минералов.

Другим нетрадиционным видом ограночного и ювелирно-поделочного сырья являются аммониты. Аммонит известен человеку с периода древнеегипетского Среднего царства (около 2 тыс. лет до н.э.), являясь символом бога Аммона. Последние десятилетия изделия из аммонитов стали пользоваться широким спросом. Привлекательность аммонитам придаёт своеобразие форм, расцветок, а также возраст окаменелостей, измеряемый десятками миллионов лет. Особенно высоко ценится у ювелиров ископаемый перламутр (аммолит).

Совместно с аммонитами в мергелистых конкрециях содержатся прожилки кальцита различной окраски и текстуры. Такие конкреции известны под названием септарии. Кабошоны из аммонитов и септарий внешне близки и получили общую торговую марку – симбирцит.

Актуальность работы. Важной особенностью касситерита и аммонитов, как ограночного и ювелирно-поделочного сырья, является возможность отбора образцов при отработке месторождений олова (касситерит) и месторождений строительных материалов (аммониты). Следовательно, не требуются вложения средств в специализированные поиски, разведку месторождений и их отработку. Тем не менее, систематического отбора коллекционных и ювелирных образцов не проводится, в результате многие из них, в том числе уникальные, потеряны.

В настоящее время многие месторождения касситерита хорошо изучены, разработаны критерии их поисков и оценки, детально изучен сам минерал (Геология оловорудных месторождений СССР, 1986, Доломанова и др., 1969, Павловский, 2003 и др.). При этом отсутствуют сведения о распространённости и формационной принадлежности месторождений с ювелирным и коллекционным касситеритом, роли факторов, определяющих цвет и прозрачность кристаллов. Публикации по рассматриваемой теме, в том числе зарубежные, немногочисленны и затрагивают отдельные аспекты.

Аммониты, несмотря на долгую историческую известность и детальную палеонтологическую изученность (Барабошкин и др., 2002, Михайлова и др., 1997, Догужаева и др., 1991 и др.), как ювелирно-поделочный материал комплексно не изучались. Не оценены факторы, определяющие геммологические характеристики аммонитов, не проведена классификация изделий, а публикации носят палеонтологическую направленность (Doguzhaeva, 2007, Mychaluk, 2001 и др.).

Целью работы являлось определение геммологических характеристик касситерита, аммонитов и сопутствующих им септарий, установление факторов, определяющих окраску и прозрачность ювелирного сырья.

Задачи исследований. Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих задач:

- оценка распространённости касситерита ювелирного и коллекционного качества, установление его формационной принадлежности;
- определение геммологических характеристик и определяющих их факторов на основе детальных петрографических и минералогических исследований типичных образцов касситеритов, аммонитов и септарий;
- экологическая оценка ювелирно-поделочного сырья из аммонитов;
- разработка рекомендаций по обработке касситерита и видам огранки, проведение классификации изделий из аммонитов, ископаемого перламутра (аммолита) и септарий.

Фактический материал и методы исследования. Диссертационная работа выполнена на кафедре геммологии Российского государственного геологоразведочного университета (РГГРУ) по результатам исследований, проведённых автором с 2002 г. по 2008 г. в период учёбы в качестве студента и аспиранта.

Изучены коллекции касситеритов Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана, ФГУ «Музей Самоцветы» Министерства природных ресурсов, Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского, музеев РГГРУ, МГГУ, МГУ, ВИМСа г. Москва, СПГГИ (ТУ) и СПГУ г. Санкт-Петербург. Проанализирован большой объём литературных материалов, получены консультации ведущих специалистов оловянной отрасли. Проведены детальные минералогические исследования касситеритов месторождения Мерек (Хабаровский край).

Ювелирно-поделочное сырьё, связанное с аммонитами, собрано автором в окрестностях г. Ульяновска и на карьере ОАО «Михайловцемент» Рязанской области.

Исследовано 211 образцов с крупным касситеритом из 49 месторождений РФ и 139 образцов из 72 зарубежных месторождений, данные по которым использованы в работе. Изучено 20 прозрачных шлифов и более 50 полированных пластин, изготовленных из крупных кристаллов касситерита месторождений Мерек, Иультин, Тенкергин, Пыркакай. Просмотрено более 1000 кабошонов из аммонитов и септарий, изучено 50 прозрачных шлифов и более 80 полированных пластин. В типичных образцах исследованы минералогический состав и особенности распределения химических элементов. Проведены электронно-микроскопические исследования касситерита, аммонитов и септарий.

Изучение полированных пластин проводилось с помощью микроскопа «SYSTEM EICKHORST» с оптической насадкой «МБС-10» и микроскопа «Полам Р-312». Прозрачные шлифы описывались под микроскопом «Полам Р-112». Плотность образцов определялась гидростатическим методом на

электронных весах «Sartorius Gem G150D». Люминесценция изучалась под ультрафиолетовой лампой «MULTISPEC System Eickhorst» с длиной волны λ=254 и 365 нм. Показатели преломления определялись на геммологических рефрактометрах «Gemoro» и «КЛИО». Определение цвета произведено с использованием цветовых мер-имитаторов «Gem Set».

Аналитические исследования и определение физических параметров проводились в лабораториях РГГРУ, ФГУП «ВИМС», спектры оптического поглощения касситерита анализировались в ООО «ЛАЛ». Термообработка и радиационное облучение касситерита проведены в лаборатории РГХТУ им. Д.И. Менделеева.

Спектральный полуколичественный анализ проводился на 48 элементов из порошковых проб методом просыпки. Количественные определения химического состава проведены в АСИЦ ВИМСа с использованием масс-спектрометра «Elan-6100» и атомно-эмиссионного спектрометра «Optima-4300». Элементный состав и микронеоднородность образцов в локальных точках определялись на электронно-зондовом аналитическом комплексе «Superprobe» и «Inca-400». Для определения минерального состава включений в касситерите использовался полевой ИК-спектрометр «PIMA-11», минеральный состав аммонитов и септарий определялся на рентгеновских дифрактометрах «ДРОН-3М» и «X^0 Pert PRO». Электронномикроскопическое изучение образцов проведено на растровом электронном микроскопе «Tesla BS-301», оснащённом рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии, позволяющим определить элементный состав от Mg до U, а также на просвечивающем электронном микроскопе «TESLA BS-540». Микротвердость определялась на микротвердометре «ПМТ-3» с различной нагрузкой и экспозицией для касситерита, пирита и карбонатов. Радиационные характеристики аммонитов определены в лаборатории изотопных методов анализа ФГУП «ВИМС».

Научная новизна работы. Впервые комплексно с использованием современных методов изучены аммониты и касситерит ювелирного качества из типовых месторождений РФ. Установлена связь кристаллов касситерита коллекционного и ювелирного качества преимущественно с кварцевым типом оловорудных месторождений редкометалльно-вольфрам-оловянной формации. Оценены факторы, определяющие цвет и прозрачность касситерита.

Определён детальный минеральный состав, в том числе микровключений, аммонитов и септарий ювелирного качества. Проведён анализ причин, определяющих цвет и прозрачность кальцита аммонитов и септарий, иризацию ископаемого перламутра и интерференционную окраску на поверхности кристаллов пирита. Оценена роль бактерий в разрушении пиритизированных аммонитов и образовании новых минеральных форм.

Практическая значимость. Установлено, что касситериты и аммониты ювелирного качества широко распространены в РФ и характеризуются высокими декоративными показателями. Показана возможность комплексной отработки месторождений олова и некоторых видов строительных материалов с получением дополнительного дохода от реализации ювелирного и ювелирно-

поделочного сырья. Результаты детальных минералогических исследований позволили усовершенствовать технологию обработки ограночного сырья, наметить пути его облагораживания. Рекомендованы виды огранки касситерита.

Экологические исследования ювелирно-поделочного сырья из аммонитов и септарий показали возможность использования его в ювелирных изделиях без ограничений. Классификация ювелирно-поделочного сырья из аммонитов и септарий на текстурно-минералогической основе позволяет провести стандартизацию изделий. Результаты исследований, отражённые в методических руководствах с подобранными эталонными коллекциями, используются в учебных курсах для геммологов РГГРУ.

Апробация работы. Основные положения диссертации изложены в семнадцати печатных работах. Результаты исследований докладывались на:

- VII и VIII международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле». РГГРУ, Москва (2005 г., 2007 г.);
- XIII международном совещании по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Пермь (2005 г.);
- годичной сессии МО РМО. ИГЕМ, Москва (2005 г.);
- научных симпозиумах «Неделя горняка – 2006», «Неделя горняка – 2007». РГГУ, Москва (2006 г., 2007 г.);
- конференции молодых учёных «Молодые – наукам о земле». РГГРУ, Москва. (2006 г.);
- всероссийской конференции-конкурсе студентов выпускного курса вузов минерально-сырьевого комплекса России, СПГГИ (ТУ), Санкт-Петербург (2006 г.). Доклад «Минералого-структурная характеристика аммонитов как нового вида камнесамоцветного сырья» удостоен Диплома II степени;
- международном форуме молодых учёных «Проблемы рационального природопользования», СПГГИ (ТУ), Санкт-Петербург (2006 г.);
- VI всероссийской выставке НТТМ-2006, ВВЦ, Москва (2006 г.).

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и приложения. Общий объём работы 232 страницы, включая 133 страницы машинописного текста, 33 таблицы, 267 рисунков и приложение на 3 страницах. Список литературы состоит из 84 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научное и практическое значение работы. Охарактеризованы методы и объём исследований.

В главе 1 выделены формация и промышленные типы месторождений, с которыми преимущественно связаны касситериты коллекционного и ювелирного качества. Проведено сравнение геммологических характеристик касситерита и популярных ювелирных минералов и их разновидностей.

В главе 2 рассмотрено геологическое строение месторождения Мерек, типичного представителя перспективного промышленного типа на коллекционные и ювелирные касситериты. Приведены результаты изучения геммологических характеристик, микроструктур, микровключений, распределения элементов-примесей в касситерите. Оценены факторы, определяющие окраску касситерита. Даны рекомендации по технологии обработки и видам огранки.

В главе 3 рассмотрено строение раковин аммонитов, стратиграфическое положение ювелирно-поделочного сырья Рязанской и Ульяновской областей.

В главе 4 приводятся результаты изучения геммологических характеристик и определяющих их факторов аммонитов, ископаемого перламутра, септарий. Приводится классификация ювелирно-поделочного сырья из аммонитов и септарий, а также результаты экологической экспертизы.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам исследований.

Благодарности. Автор выражает признательность за оказанную помощь в изучении коллекций касситеритов сотрудникам Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана, ФГУ «Музей Самоцветы» Министерства природных ресурсов, Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского, музеев РГГРУ, МГГУ, МГУ, ВИМСа г. Москва, СПГГИ (ТУ) и СПГУ г. Санкт-Петербург. Автор благодарит сотрудников ФГУП «ВИМС» Н.И. Чистякову, Г.К. Кривоконеву, И.С. Наумову, С.И. Иванкова, А.Е. Бахура, В.Т. Дубинчука, В.В. Ружицкого за оказанную ими помощь в исследованиях образцов касситерита и аммонитов и интерпретацию полученных данных, Н.Н. Кривощекова за оказанную помощь в фотографировании образцов и шлифов. Сотрудников ФГУП «ВИМС» А.Б. Павловского, Н.П. Митрофанова, А.В. Протогенова, Т.Н. Сирину, сотрудника ФГУП «ЦНИГРИ» В.К. Политова за консультации по формационной принадлежности месторождений олова и минералогии касситерита. Автор благодарит старшего преподавателя РГХТУ им. Д.И. Менделеева Э.А. Ахметшина за термообработку и радиационное облучение касситерита, зам. генерального директора ООО «ЛАЛ» А.В. Васильева за проведение спектроскопических исследований касситерита и интерпретацию полученных результатов, ведущего эксперта-геммолога ФГУП «Центркварц» В.С. Чернавцева за предоставленную для изучения коллекцию касситеритов и консультацию по оловорудным месторождениям. Автор выражает признательность генеральному директору ООО «Лита» А.М. Натариусу за оказанную помощь в сборе фактического материала и предоставленную для изучения коллекцию изделий из аммонитов и септарий.

Особую благодарность автор выражает научному руководителю, профессору Ю.П. Солодовой, чьей помощью и поддержкой он пользовался на протяжении всего времени работы над диссертацией.

Первое защищаемое положение

Касситерит ювелирного качества встречается преимущественно в месторождениях кварцевого типа редкометалльно-вольфрам-оловянной формации. В чёрных непрозрачных кристаллах касситерита часто присутствуют ограночные зоны. Качество ювелирного касситерита обусловлено количеством включений, основные из которых – жидкие и газово-жидкие, и цветом, определяющимся комплексом факторов, связанных с отклонением от стехиометрического состава, зонами роста кристалла и концентрацией в них микровключений.

В рудах касситерит содержится преимущественно в виде мелких (менее 1 мм) кристаллов чёрного цвета. Прозрачные бледноокрашенные кристаллы, используемые в огранке достаточно редки, что позволило ряду авторов (Солодова, 1986, Синкенкес, 1989) отнести касситерит к нетрадиционной группе ювелирных разновидностей минералов.

К коллекционным образцам относятся кристаллы касситерита размером более 10 мм по длинной оси с хорошими кристаллографическими формами (Методические указания, 1987). Кристаллы указанных размеров могут использоваться и как ограночный материал, даже если они непрозрачные и имеют характерный чёрный цвет. В общей сложности было изучено 211 образцов с крупным касситеритом из 49 месторождений РФ. Для определения наиболее перспективных типов месторождений с коллекционным и ювелирным касситеритом была принята классификация А.Б. Павловского (2003).

Наибольший интерес для поиска коллекционных и ювелирных кристаллов касситерита представляет кварцевый промышленный тип редкометалльно-вольфрам-оловянной формации (табл. 1). Касситерит ювелирного качества установлен на 30 месторождениях олова в РФ. На месторождении Иультин (Чукотка) отдельные кристаллы призматически-пирамидальной формы с алмазным блеском граней достигают размера 110x80x65 мм и веса 2700 г (рис. 1 а). Многие кристаллы содержат прозрачные зоны, пригодные для огранки. Из других месторождений с крупным касситеритом (более 50 мм) можно назвать Мерек и Ипатовское (Хабаровский край), Ононское (Забайкалье). Наиболее крупные (> 50 мм) кристаллы связаны только с жильным типом рудных тел (Иультин, Светлое, Мерек).

Геммологические характеристики касситерита изучены на примере 37 крупных кристаллов коллекционного и ограночного качества месторождения Мерек. В тонких полировках (рис. 1 б) и шлифах видно, что кристаллы касситерита имеют зонально-секториальное строение, обусловленное различной интенсивностью окрашивания. Окрашенные участки кристалла часто состоят из серии очень узких последовательно параллельных зон роста, которые в сумме могут полностью поглощать свет. Между окрашенными зонами роста заключены бесцветные участки, часто значительного объёма.

Таблица 1

Формационная принадлежность коллекционных и ювелирных касситеритов РФ по А.Б. Павловскому (2003) с дополнениями автора

Оловорудная формация	Промышленный тип месторождения	Число месторождений	Максимальный размер касситерита, мм	Максимальная масса касситерита, г
Редкометалльно-вольфрам оловянная	Редкометалльные пегматиты *	3	75	400
	Грейзеновый	2	12	2,5
	Кварцевый	30	110	2700
	Апоскарновый	3	53	120
	Риолитовый * (деревянистое олово)	4	60	160
Железисто-полиметалльно-оловянная	Силикатный	5	40	90
	Сульфидный	2	10	1,5

* – тип, имеющий ограниченную роль в оловодобыче

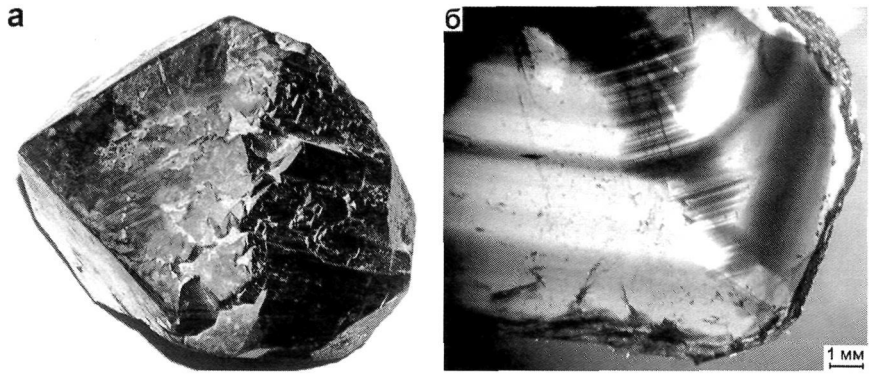

Рис. 1. Кристалл касситерита (110x80x65 мм) месторождения Иультин (музей «Самоцветы») (а) и тонкая пластина (1 мм) касситерита с зональным распределением окраски по линиям роста (б).

Включения в касситерите, определяющие качество ограночного сырья, представлены минералами, жидкими (однофазные), газово-жидкими (двухфазные) и содержащими все три фазы (трёхфазные). Группы ориентированных включений формируются, прежде всего, в микротрещинах и зонах роста касситерита. Размер отдельных включений в таких образованиях варьирует от точечных (первые мкм) до 1 мм, а форма от изометричной до игольчатой. Основное количество включений составляют жидкие и газово-жидкие, в том числе и с твёрдой фазой (рис. 2 а), что подтверждается

микрозондовыми исследованиями. При 250 кратном увеличении на поверхности пластин касситерита не были выявлены включения других минералов, при этом фиксировались многочисленные пустоты (рис. 2 б), связанные с газово-жидкими включениями.

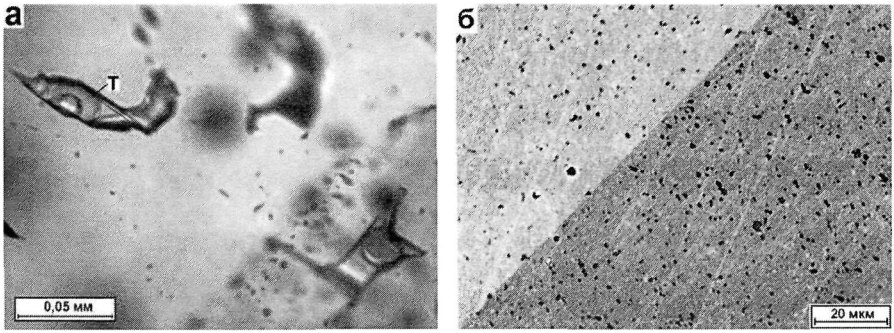

Рис. 2. Трёхфазное включение сложной формы (Т) (а) и поверхность пластины касситерита в обратнорассеянных электронах с многочисленными пустотами (чёрные точки) (б).

По данным исследований на растровом электронном микроскопе касситерит представляет хорошо раскристаллизованный монокристалл с характерным концентрическим ребристо-ступенчатым изломом, в пределах которого наблюдаются зоны поперечной пластинчатости (рис. 3 а). Такие зоны широко распространены в кристалле касситерита и представляют собой участки сопряжения микроблоков, являясь выражением зон роста кристалла. Можно выделить пластинчатую и таблитчатую морфо-структуры.

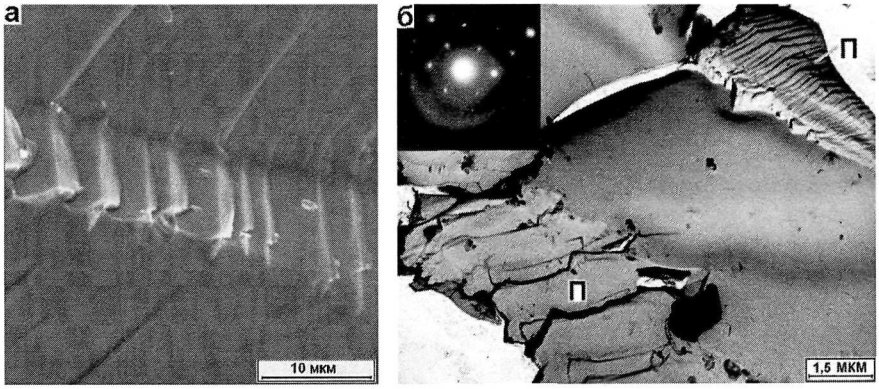

Рис. 3. Таблитчатая морфо-структура зоны сочленения микроблоков (а) и две зоны тонкопластинчатого касситерита (П) и их микродифракционная картина (б).

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе позволили детализировать особенности внутреннего строения касситерита. Отдельные пластины в поперечных зонах имеют ширину 1-4 мкм, толщина их составляет десятые доли микрона (рис. 3 б). Толщина пластин сопоставима с длиной волны света, что может оказывать существенное влияние на его прохождение в кристалле.

Проведённые электронно-микроскопические исследования методом микродифракции на электронном микроскопе позволили выявить ряд минеральных фаз и определить тенденции в их распределении. К ним относятся: тапиолит, гематит (рис. 4), графит и графитизированное углеродистое вещество, аморфное углеродистое вещество, слоистые алюмосиликаты, ильменорутил, ваэсит (рис. 5). Микровключения расположены преимущественно в зонах сочленения микроблоков с поперечной пластинчатостью.

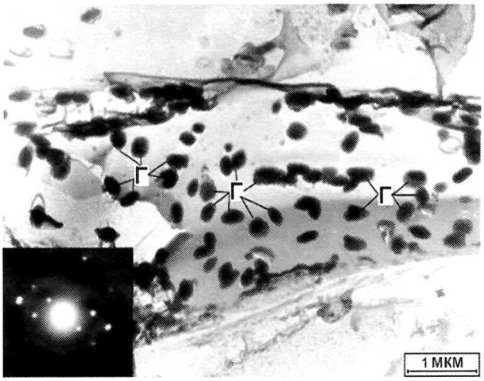

Рис. 4. Микровключения гематита (Г) и его микродифракционная картина.

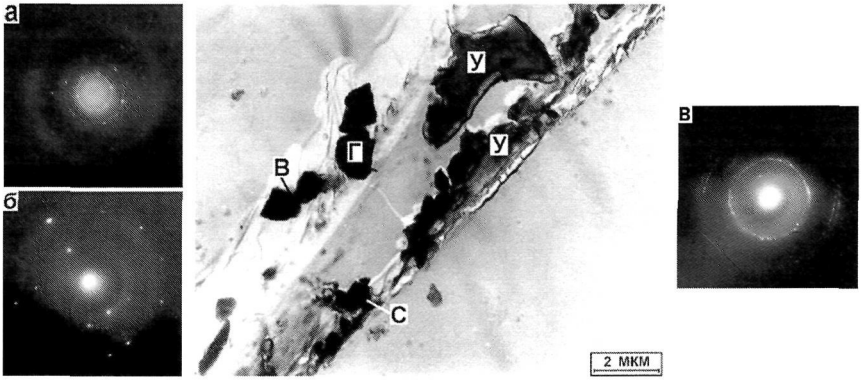

Рис. 5. Микровключения аморфного углеродистого вещества (У), слоистых алюмосиликатов (С), ваэсита (В) и графита (Г) на границе блоков. Микродифракционные картины слоистых алюмосиликатов (а), ваэсита (б) и графита (в).

Для изучения причин окраски касситерита ювелирного качества были детально изучены крупные (более 10 мм) кристаллы месторождений Мерк, Иультин, Тенкергин и Пыркакай. Все месторождения относятся к кварцевому промышленному типу редкометалльно-вольфрам-оловянной формации, являющемуся наиболее перспективным на касситерит ювелирного качества.

Изменение окраски касситерита изучалось при термообработке от 300° до 1200° в окислительной и восстановительной средах, а также при гамма облучении. Изменения окраски в процессе термообработки для различных месторождений оказались достаточно близкими. В интервале 300-400° визуальных изменений не наблюдалось. В интервале 500-700° происходит осветление кристаллов. В интервале 600-1000° наблюдается окрашивание прозрачных светлых зон кристаллов, при этом остаются и тёмные непрозрачные участки во всех исследованных образцах. Окрашивание начинается с появления жёлтого цвета. При дальнейшем повышении температуры образуются зоны оранжевого цвета, а затем и красного, увеличивается их насыщенность. Оранжевый и красный цвета локализуются преимущественно в узких зонах роста кристаллов. Дальнейшее нагревание до 1200° приводит к разрушению кристаллов.

При термообработке касситерита в восстановительной среде (активированный уголь) при температурах 700-800° образуется металлическое олово на поверхности пластин, в микротрещинах кристаллов и на стенках тигля. Изменение цвета не происходит. Облучение пластины касситерита интенсивностью 6 МРад к изменению цвета не привело. Термообработка этой пластины в окислительной среде при 1000° привела к появлению в периферийной зоне характерной жёлтой окраски.

По результатам локального рентгеноспектрального анализа (ЛРА) в касситерите выявлены повышенные содержания Ti, Fe и Ta. Содержания элементов составляют преимущественно десятые доли процента или оказываются ниже чувствительности метода. Устойчивых различий содержаний элементов в разноокрашенных зонах и разноориентированных пластинах не наблюдается. Связи интенсивности катодолюминесценции и различной контрастности изображения в обратнорассеянных электронах с разноокрашенными зонами касситерита не устанавливается.

Спектральный количественный анализ порошковых проб показал, что содержания железа (десятые доли процента) в оранжевой зоне почти в 3 раза выше, чем в чёрной и локализуются по данным ЛРА в узких зонах роста кристалла. При термообработке касситерита железо из микровключений, сконцентрированных преимущественно в зонах роста, может переходить в структуру касситерита, а также выпадает в виде тонкодисперсной окисной формы, окрашивая узкие участки в оранжевый и красный цвета.

Проведённые исследования, включающие спектры оптического поглощения, показали, что для касситерита характерно большое поглощение в фиолетовой области, которое плавно уменьшается к красной. Степень поглощения в светлых зонах в 6-10 раз меньше, чем в тёмных, а поглощение

обыкновенного луча меньше, чем необыкновенного (рис. 6 а). Все кривые являются суперпозицией широких размытых полос. Такой характер поглощения типичен для радиационных центров окраски, разрушаемых при нагреве. В нашем случае, обесцвечивание и появление жёлтой окраски происходит при температуре 700°.

Особенности окраски термообработанных касситеритов в окислительной среде отражаются и в поляризованных спектрах поглощения центральных и периферийных участков (рис. 6 б). Центральная часть окрашивается в нейтрально-серый цвет и поглощение в этой зоне очень поляризовано. Это можно объяснить кислородными вакансиями, т.е. дефицитом кислорода в центральных областях кристалла. Периферийные зоны окрашиваются в жёлто-оранжевые цвета и немного мутнеют. Поглощение обыкновенного и необыкновенного лучей для этих зон мало отличаются. Установленный факт можно объяснить избытком структурного кислорода. Такая цветовая, зональная и спектральная зависимость наблюдается и для других рассмотренных месторождений.

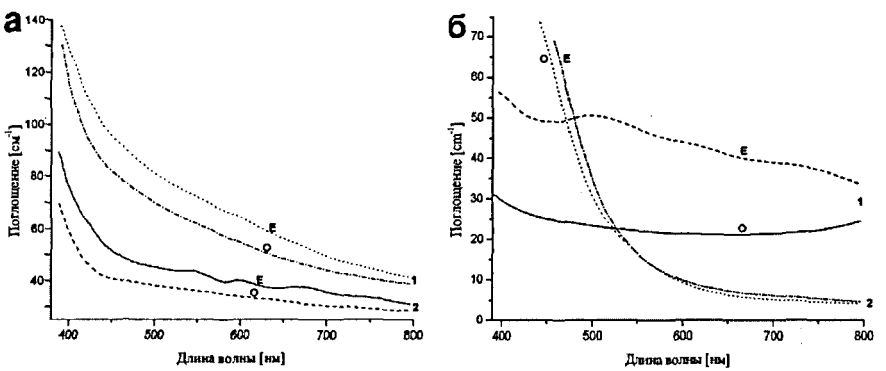

Рис. 6. Спектры поглощения обыкновенного (О) и необыкновенного (Е) луча в тёмной (1) и светлой (2) зонах касситерита месторождения Мерек (а) и в серой (1) и оранжевой (2) зонах касситерита месторождения Иультин (б).

Проведённые исследования показали, что цвет касситерита определяется комплексом факторов. Чёрная и серая окраски касситерита связаны с дефицитом кислорода в кристаллической структуре, а жёлтая – с избытком, т.е. нарушением стехиометрии. Жёлтая окраска проявлена только в периферийных частях кристаллов. Различное окрашивание центральных и периферийных частей кристаллов касситерита в процессе термообработки может указывать на их структурные различия. Коричневый цвет обусловлен радиационными центрами окраски. Тёмная окраска зон роста может быть связана с микровключениями, и в первую очередь, аморфного и графитизированного углеродистого вещества. Ориентированные микрокристаллы гематита и тапиолита определяют плеохроизм, характерный для касситерита. Красным цветом окрашены только

узкие зоны роста периферийных частей кристаллов. Красный цвет может определяться как изоморфным железом в структуре кристалла, так и тонкодисперсными выделениями оксида железа. Оптические эффекты могут создавать впечатление широких красных и оранжевых цветных зон. Термообработка касситерита позволяет улучшить его декоративные качества.

На основе изучения геммологических характеристик касситерита рекомендованы технология его обработки и виды огранки (рис. 7).

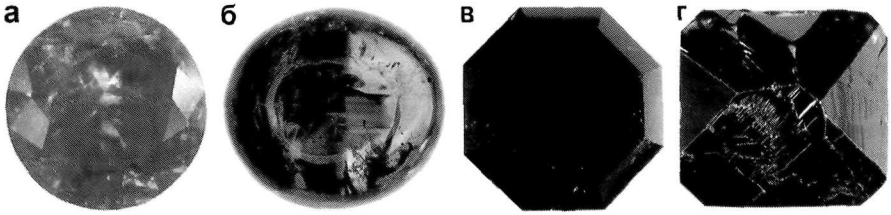

Рис. 7. Основные виды огранки кристаллов касситерита: а – бриллиантовая, б – кабошон, в – в виде пластины, г – с сохранением естественных граней.

Второе защищаемое положение

Качество ювелирно-поделочного сырья из аммонитов обусловлено сложным зональным строением, полиминеральным составом и большим количеством микровключений. В отличие от аммонитов, кальцит септарий характеризуется однородным строением и небольшим количеством микровключений. Цвет и прозрачность кальцита аммонитов и септарий определяются размером, формой, ориентировкой кристаллов, количеством пор и содержаниями элементов-примесей Fe и Mn.

Изучение геммологических характеристик и определяющих их факторов проведены для аммонитов юрских отложений Рязанской области и готеривских отложений раннего мела Ульяновской области. В Ульяновской области сбор ювелирно-поделочного сырья проводится на правом берегу р. Волга в окрестностях г. Ульяновска, а в Рязанской – на карьере ОАО «Михайловцемент».

Раковины аммонитов Рязанской и Ульяновской областей имеют сложное зональное строение и минеральный состав, характеризуются разнообразием форм, текстур и цветовых оттенков. Аммониты Рязанской области по данным рентгенографического анализа состоят преимущественно из пирита (до 95%) с присутствием арагонита и кальцита. В отдельных образцах фиксируются бассанит, ссомольнокит, марказит, апатит, кварц, дисперсный графит. По результатам исследования на электронно-зондовом комплексе и просвечивающем электронном микроскопе установлены микровключения гипса, ферроксигита, органического вещества, сульфатов железа, микроклина, слоистых алюмосиликатов, оксидов редких земель, микрочастицы с высокими содержаниями Pt, Se, Ag, Cu, Ni и Pd.

Основными минералами, выполняющими раковины аммонитов готеривских отложений Ульяновской области, являются кальцит, пирит и в небольшом количестве арагонит. Из других минералов присутствуют в отдельных образцах доломит, гематит, кварц, шабазит, органическое вещество, Установлены микровключения альгодонита, оксида урана, графита, пиролюзита, гётита, гидрогётита, апатита, ферригидрита, вернадита, магнетита, тодорокита, монацита и галлуазита (рис. 8).

В раковинах аммонитов Рязанской и Ульяновской областей установлены бактерии, замещённые оксидом железа, игравшие важную роль в разрушении пирита и кальцита и образовании новых минеральных фаз (рис. 8 а).

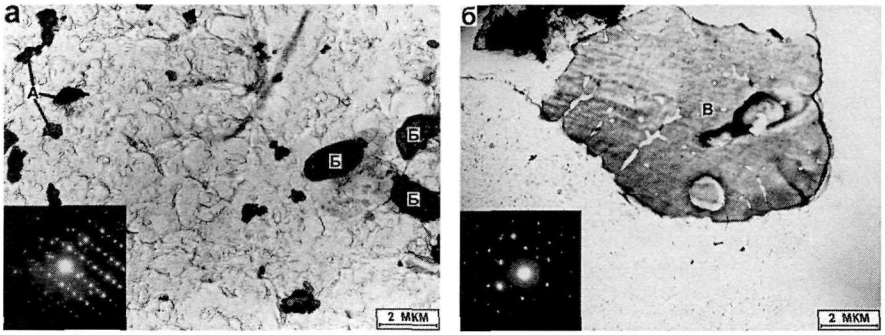

Рис. 8. Бактерии (Б), кристаллики апатита (А) и микродифракционная картина апатита (а), плёночное выделение вернадита (В) и его микродифракционная картина (б) в аммоните Ульяновской области.

Совместно с аммонитами в мергелистых конкрециях-септариях содержатся прожилки кальцита различной окраски, мощности и текстуры. Кабошоны из септарий и аммонитов внешне близки и получили общую торговую марку симбирцит. По данным рентгенографического анализа карбонатные прожилки септарий состоят из кальцита, в отдельных образцах отмечается пирит, а также присутствуют следы углеродистого вещества и доломита. Вмещающей породой служит мергель.

Для кальцита септарий характерно однородное строение и небольшое количество фаз микропримесей, что существенно отличает его от кальцита в аммонитах. Из микровключений были выявлены пластинчатые выделения золота, слоистые алюмосиликаты, тонкодисперсный графит, вернадит и магнетит.

Арагонит образует сохранившуюся исходную раковину аммонитов и представлен преимущественно пластинчатыми, а в отдельных образцах и призматическими слоями (рис. 9 а). Пластинчатый арагонитовый слой состоит из характерных тонких (0,5 мкм) параллельно ориентированных пластин, образующих жгутовидные образования. Призматический слой образован строго ориентированными перпендикулярно стенке раковины аммонита

сильноудлинёнными призматическими плотносросшимися кристаллами. Размер кристаллов колеблется в пределах 10-15 мкм по длине и 1-1,5 мкм по ширине (рис. 9 а).

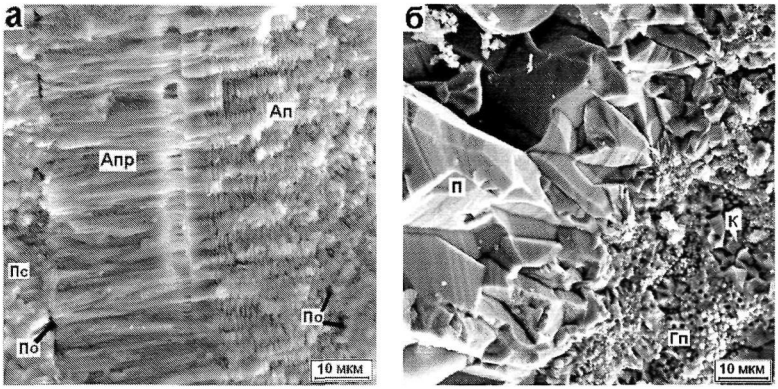

Рис. 9. Внешняя стенка раковины аммонита (а) и структура переходного слоя на контакте с крупнопризматическим пиритом (б). К – кальцит; П – пирит; Гп – глобулярный пирит; По – поры, Ап – пластинчатый и Апр – призматический арагонитовые прожилки; Пс – переходный слой.

Пирит выполняет внутреннее пространство раковин аммонитов Рязанской области и прожилки аммонитов Ульяновской области. Если камеры заполнены пиритом не полностью, образуются различной формы жеоды (рис. 10). Обычно жеоды выполнены сростками и агрегатами мелких (0,1-1 мм) кристаллов пирита различного габитуса. В прожилках пирит представлен удлинёнными субпараллельными кристаллами, ориентированными перпендикулярно внешней стенке раковины аммонита. Размер кристаллов по длинной оси составляет 200-300 мкм, в поперечнике 20-30 мкм.

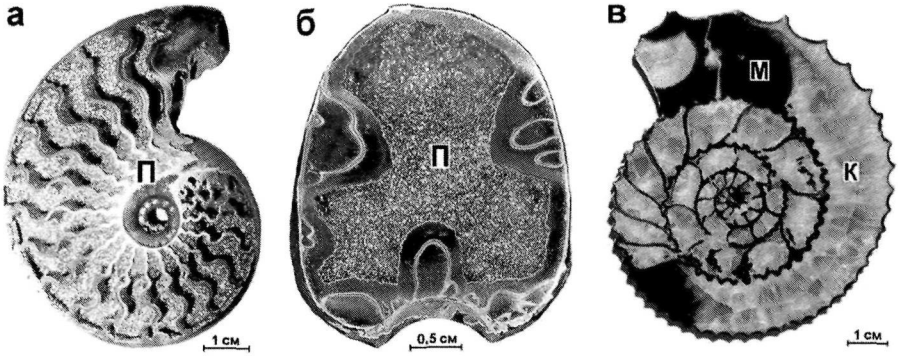

Рис. 10. Продольные (а, в) и поперечная (б) поверхности аммонитов Рязанской (а, б) и Ульяновской (в) областей. П – пирит, К – кальцит, М - мергель.

В аммонитах Рязанской области часто наблюдается переходная зона между арагонитовыми слоями и крупнопризматическим пиритом шириной от 40 до 60 мкм. Переходная зона (рис. 9 б) представлена тонкокристаллическим (2-5 мкм) пиритом, кальцитом и участками пирита глобулярной формы. Глобулярный пирит состоит из сферических образований, представляющих начало морфологической индивидуализации кристаллизирующегося вещества. Размер отдельных глобул составляет 0,5-1 мкм.

На гранях кристаллов пирита с отчётливой цветовой побежалостью выявлены полиминеральные плёночные образования, состоящие из магнетита, слоистых алюмосиликатов, ферроксигита и ярозита, с которыми связана интерференционная окраска.

Кальцит, выполняющий камеры раковин аммонитов и прожилки септарий Ульяновской области, коричневого, оранжевого, жёлтого, белого и серого цветов различных оттенков и насыщенности. Текстура блочно-мозаичная, сферическая, массивная, волнистая, брекчиевая. Цвет кальцита и текстурные особенности могут существенно меняться в соседних камерах аммонитов.

Непрозрачные и слабо просвечивающие слои кальцита аммонитов и септарий состоят из мелких (0,05-0,1 мм) игольчатых, длиннопризматических кристаллов, образующих радиально-лучистые, сноповидные агрегаты (рис. 11). Полупрозрачные слои кальцита характеризуются срастанием более крупных кристаллов с близкой ориентировкой и значительно меньшим количеством пор.

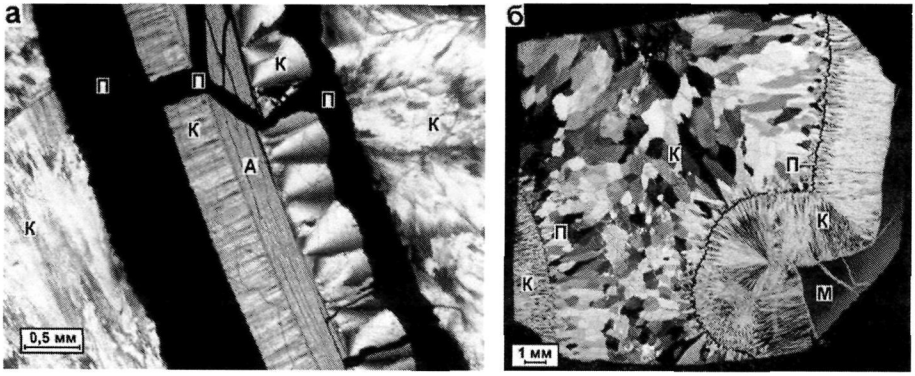

Рис. 11. Шлифы фрагментов раковины аммонита (а) и септарии (б). Николи X. А – арагонит, К – кальцит, П – пирит.

Определены геммологические характеристики включающие плотность, микротвёрдость, показатели преломления и люминесценцию основных минералов, выполняющих раковины аммонитов и септарий.

Элементный состав кальцитовых прожилков в аммонитах и септариях может значительно меняться в различных точках, но по средним значениям можно отметить следующие тенденции. Для темно-коричневых непрозрачных и слабо просвечивающих слоёв кальцита характерны относительно более низкие содержания Fe, Mn, чем для светлоокрашенного кальцита (табл. 2).

Таблица 2

Результаты локального рентгеноспектрального анализа кальцита аммонитов и септарий.

Характеристика кальцита	Содержание элемента, %				
	Ca	Mg	Mn	Fe	P
Тёмно-коричневый, коричневый непрозрачный и слабо просвечивающий в аммонитах	26,8-39,3 / 35,3	0,5-1,6 / 1,2	0,2-1,6 / 0,5	0,0-0,3 / 0,2	0,1-0,5 / 0,4
Светло-жёлтый полупрозрачный в аммонитах	31,1-38,7 / 34,8	0,6-1,8 / 1,1	0,5-2,1 / 1,1	0,2-2,7 / 1,4	0,0
Тёмно-коричневый, коричневый непрозрачный и слабо просвечивающий в септариях	32,6-37,3 / 35,5	1,1-2,4 / 1,5	0,0-1,1 / 0,3	0,0-0,3 / 0,1	0,0-0,3 / 0,1
Светло-жёлтый полупрозрачный, белый непрозрачный в септариях	33,6-37,6 / 35,0	0,8-1,6 / 1,3	0,4-1,7 / 0,9	0,4-3,6 / 1,7	0,0-0,1 / 0,0

* - в числителе – крайние значения, в знаменателе – средние

Третье защищаемое положение

Ископаемый перламутр ювелирного качества (аммолит) состоит преимущественно из тонких пластинчатых слоёв арагонита, имеющих сложное микроблочное строение. Иризация аммолита связана с размером и структурной упорядоченностью отдельных монокристальных микроблоков арагонитовых слоёв. Содержание вредных элементов и уровень радиационного фона в ювелирно-поделочном сырье из аммонитов и септарий не превышает предельно допустимые концентрации.

Особый интерес для ювелиров представляет ископаемый перламутр, сохраняющийся на внешней стороне раковин некоторых видов аммонитов. На мировом рынке ювелирных камней наиболее известен канадский ископаемый перламутр под торговой маркой аммолит с иризацией в контрастных зелёных и красных тонах. Подобный материал, но с тёмно-красной иризацией, был найден в Ульяновской области – аммолит огненный, который является в настоящее время единственным источником для изготовления кабошонов в РФ.

По данным рентгенографического анализа ископаемый перламутровый слой состоит из кальцита и арагонита. Арагонит наблюдается в виде тонких (менее 1 мм) чешуек или пластинок с характерной тёмно-красной, иногда красной, оранжевой и зелёной иризацией. В перламутровом слое установлены также доломит, пирит, гематит, шабазит и следы органического вещества.

Арагонитовый слой, по данным исследования на растровом электронном микроскопе, образован относительно крупными (2,5x1,5 мм) пластинками (рис. 12 а), которые в свою очередь состоят из более мелких пластин шириной 10-15 мкм с неровными зубчатыми краями (рис. 12 б). Слоистая структура арагонитового слоя хорошо просматривается при небольшом наклоне к плоскости напластования.

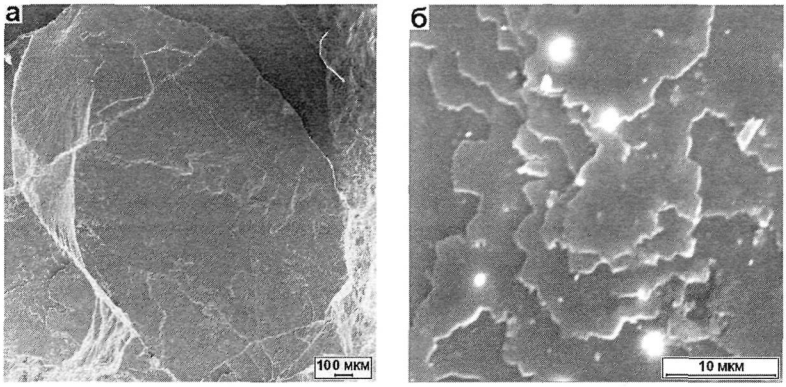

Рис. 12. Фрагмент перламутрового слоя раковины аммонита (а). Пластины арагонита, образующие слой ископаемого перламутра (б).

Слои арагонита состоят из микроблоков и представляют собой монокристальные образования, шириной 2-3 мкм и толщиной 0,1-0,3 мкм – микроблоки второго порядка. Каждый отдельный микроблок построен из мельчайших (доли микрона) плотно сросшихся глобул арагонита с очень слабой разориентировкой индивидов – микрообразония первого порядка (рис. 13).

Сами микроблоки устойчивы к разрушению, в них не наблюдаются структуры распада и микрофазы других минералов. Размер микроблоков сопоставим с длинами волн видимого светового спектра. Это позволяет предположить, что иризация аммолита определяется размером и степенью структурной упорядоченности отдельных монокристальных микроблоков второго порядка.

Ювелирные изделия постоянно находятся в соприкосновении с человеком, что обуславливает повышенные требования к их экологическим характеристикам. Для определения содержаний вредных примесей и радиационного фона ювелирно-поделочного сырья проанализированы объединённые пробы из фрагментов аммонитов и септарий (симбирцит) Ульяновской и аммонитов Рязанской областей.

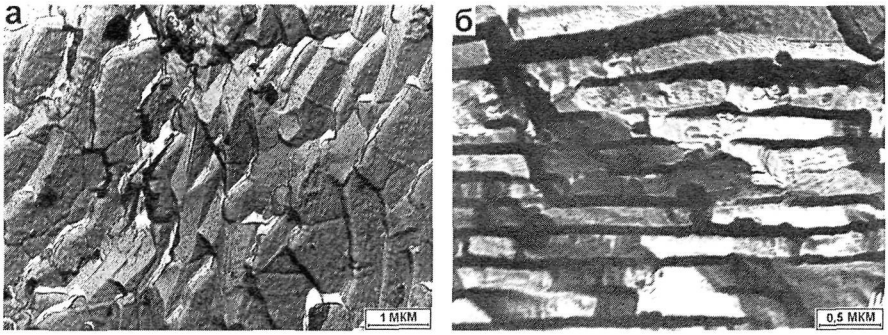

Рис. 13. Микроблочно-слоистое строение арагонитового слоя (а) и структура монокристальных микроблоков второго порядка (б).

Пробы проанализированы в Аналитическом сертификационном испытательном центре – АСИЦ ВИМСа на 73 элемента. Из проанализированных элементов выделены представляющие наибольшую опасность для человека, а их содержание сопоставлены с предельными нормами для питьевой воды (табл. 3). Отметим, что специальные нормативные документы для ювелирных изделий не утверждены.

Таблица 3

Содержания наиболее опасных для человека элементов в аммонитах и их допустимые содержания

Элемент		Допустимые содержания, % Сан. Пин. 2.1.4.1074-01	Содержание элемента, %	
			Ульяновская область	Рязанская область
Бериллий	Be	0,02	0,000037	0,000014
Мышьяк	As	0,05	0,00043	0,023
Сурьма	Sb	0,01	< 0,00003	0,00027
Ртуть	Hg	0,0005	< 0,00001	< 0,000001
Свинец	Pb	0,03	0,0009	0,0009
Кобальт	Co	0,1	0,00011	0,0052
Торий	Th	-	0,000021	0,00002
Уран	U	-	0,00007	0,000028

Содержание элементов, наиболее вредных для человека, не превышает допустимые нормы (табл. 3). При этом все элементы находятся в минеральной форме, что уменьшает их влияние. Содержание тория и урана связаны с, установленными электронно-микроскопическими исследованиями, микровключениями оксида урана и монацита.

Испытания проб, проведённые в лаборатории изотопных методов анализа ВИМСа, также не показали превышения радиационного фона (табл. 4).

Таблица 4

Результаты испытаний радиационных характеристик аммонитов

Проба	Удельная активность, Бк/кг (±Δ, абсолютная погрешность измерений, P= 0,95)						
	$A_{\gamma\alpha}$	$A_{\gamma\beta}$	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	^{137}Cs	$A_{эфф}$
Ульяновская область	$120_{\pm 50}$	$50_{\pm 20}$	$10{,}5_{\pm 3{,}5}$	$1{,}0_{\pm 0{,}6}$	≤ 15	< 1	$12_{\pm 4}$
Рязанская область	$50_{\pm 30}$	$50_{\pm 30}$	$5_{\pm 3}$	$4_{\pm 3}$	≤ 40	< 1	≤ 20

Проведена классификация ювелирно-поделочного сырья на текстурно-минералогической основе, позволяющая провести стандартизацию изделий.

Основные выводы, отражающие научную новизну и практическую значимость работы, а также конкретизирующие защищаемые положения:

1. Касситерит по своим геммологическим характеристикам не уступает многим популярным ювелирным разновидностям минералов. Касситерит обычно встречается в виде мелких (< 1 мм) непрозрачных кристаллов черного цвета, что позволило отнести его к нетрадиционной группе ювелирных разновидностей минералов. Кристаллы касситерита размером более 10 мм, том числе и с прозрачными зонами различных цветов, автором установлены на 49 месторождениях в РФ. Кристаллы коллекционного и ювелирного качества преимущественно связаны с кварцевым типом редкометалльно-вольфрам-оловянной формации.

2. Все изученные кристаллы касситерита содержат включения, определяющие чистоту и прозрачность камня, основные из которых – жидкие и газово-жидкие. Касситериты содержат небольшое количество элементов-примесей (Ti и Fe), составляющие сотые и десятые доли процента.

3. По данным электронно-микроскопических исследований кристаллы касситерита имеют характерный концентрический ребристо-ступенчатый излом, в пределах которого наблюдаются зоны поперечной пластинчатости. Такие зоны широко распространены в матрице касситерита и являются морфо-структурным выражением зон роста кристалла. Толщина отдельных пластин составляет десятые доли микрона и сопоставима с длиной волны света, что может оказывать существенное влияние на его прохождение в кристалле.

Подавляющее большинство минеральных микровключений: поздние генерации касситерита, тапиолит, гематит, слоистые алюмосиликаты, аморфное углеродистое вещество, графит и графитизированное углеродистое вещество, ильменорутил, ваэсит приурочены зонам роста кристалла.

4. Цвет касситерита определяется комплексом факторов. Чёрная и серая окраски касситерита связаны с дефицитом кислорода в кристаллической структуре, а жёлтая – с избытком. Жёлтая окраска проявлена только в периферийных частях кристаллов. Коричневый цвет обусловлен радиационными центрами окраски. Тёмная окраска зон роста может быть связана с микровключениями, и в первую очередь, аморфного и графитизированного углеродистого вещества. Красным цветом окрашены

только узкие зоны роста периферийных частей кристаллов. Красный цвет может определяться как изоморфным замещением олова железом в структуре кристалла, так и тонкодисперсными выделениями оксидов железа. Термообработка касситерита позволяет улучшить его декоративные качества.

На основе изучения геммологических характеристик касситерита рекомендованы технология его обработки и виды огранки.

5. Раковины аммонитов имеют сложное зональное строение и минеральный состав, характеризуются разнообразием форм, текстур и цветовых оттенков Основными минералами, выполняющими раковины аммонитов Рязанской области, является пирит с постоянным присутствием арагонита и кальцита. Из других минералов установлены в небольших количествах в отдельных образцах кальцит, бассанит, ссомольнокит, марказит, апатит, кварц и дисперсный графит. Основными минералами, выполняющими раковины аммонитов готеривских отложения Ульяновской области, являются кальцит, пирит и в небольшом количестве арагонит. Из других минералов присутствуют в отдельных образцах доломит, гематит, кварц и шабазит. С помощью электронно-микроскопического изучения образцов в аммонитах установлено большое количество микропримесей, а также бактерии, игравшие важную роль в разрушении пирита и кальцита и образовании новых минеральных фаз.

6. Аммолит (ископаемый перламутр) состоит из слоёв кальцита и тонких прослоев пластинчатого арагонита, содержит включения гематита, доломита, шабазита и органического вещества. Для арагонитовых прослоев характерно *сложное микроблочно-слоистое строение. Иризация определяется размером и* структурной упорядоченностью отдельных монокристальных микроблоков арагонита.

7. Наряду с аммонитами для изготовления кабошонов широко используются кальцитовые прожилки септарий. Электронно-микроскопическое изучение кальцита септарий показало в целом их однородное строение и небольшое количество фаз микропримесей. Определены геммологические характеристики основных минералов, выполняющих раковину аммонита. Прозрачность и цвет кальцита определяется преимущественно размером, формой, ориентировкой кристаллов, количеством пор и содержаниями Fe и Mn. На гранях кристаллов пирита с отчётливой цветовой побежалостью выявлены полиминеральные плёночные образования, с которыми связана их интерференционная окраска. Экологическая экспертиза не выявила превышения содержаний вредных примесей и радиационного фона. Проведена классификация ювелирно-поделочного сырья на текстурно-минералогической основе, позволяющая провести стандартизацию изделий.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Петроченков Д.А. Особенности минерального состава готеривских симбирцитов Ульяновской области. // Тезисы докладов VII Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» Т. 2, М., 2005. С. 52.
2. Петроченков Д.А. Мерекское месторождение коллекционного и ювелирного касситерита. // Тезисы докладов VII Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» Т. 2, М., 2005. С. 51.
3. Петроченков Д.А., Натариус А.М. Готеривские аммониты Ульяновской области, как поделочно-ювелирный материал. // Вестник геммологии, 2005. №1 (12). С. 23-28.
4. Петроченков Д.А. Оловянные россыпи как источник ювелирного и коллекционного касситерита. // Тезисы докладов XIII Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Пермь. 2005. С. 219-221.
5. Петроченков Д.А. Минеральный состав аммонитов Ульяновской области. // Материалы МОРМО «Минералогические исследования в решении геологических проблем». М., 2005. С. 108-109.
6. Петроченков Д.А. Камнесамоцветное сырьё на месторождениях строительных материалов (на примере карьера ОАО "Михайловцемент"). // Горный информационно-аналитический бюллетень. - М.: МГГУ, 2006. № 4. С. 269-272.
7. Петроченков Д.А. Камнесамоцветное сырьё Ульяновской области. // Горный информационно-аналитический бюллетень.- М.: МГГУ, 2006. № 5. С. 319-323.
8. Петроченков Д.А. Особенности строения ископаемого перламутра Ульяновской области. // Тезисы докладов научной конференции «Молодые – наукам о земле». М., 2006. С. 245.
9. Петроченков Д.А. Особенности минерального состава ископаемого перламутра Ульяновской области. // Новые идеи молодёжи в науках о Земле. - М.: Геоинформмак, 2006. С. 216-220.

10*. Петроченков Д.А. Структурные особенности и минеральный состав раковин готеривских аммонитов Ульяновской области. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. № 5. С. 26-30.

11. Петроченков Д.А. Экологические аспекты использования аммонитов в ювелирных изделиях. // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. М.: ВИНИТИ, 2006. Вып. 6. С. 57-61.
12. Петроченков Д.А. Септарии Ульяновской области как поделочно-ювелирный материал. // Сб. докладов VIII Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 4. М., 2007. С. 149-152.
13. Петроченков Д.А., Васильев А.В. Природа окраски кристаллов касситерита. // Сб. докладов VIII Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 4. М., 2007. С. 153-156.

3

14*. Петроченков Д.А. Формационные типы оловорудных месторождений, перспективные на коллекционные и ювелирные касситериты. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2007. № 2. С. 31-35.

15. Петроченков Д.А. Новые аспекты комплексной отработки месторождений олова. // Горный информационно-аналитический бюллетень.- М.: МГГУ. 2007. № 8. С. 214-218.

16*. Петроченков Д.А. Минералогические и структурные особенности ископаемого перламутра раковин аммонитов. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2007. № 4. С. 84-86.

17*. Петроченков Д.А. Геммологические особенности ювелирных касситеритов месторождения Мерек. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2008. № 1. С. 68-71.

* – журнал рекомендован ВАКом.

Подписано к печати 27.04.2009 г.
Печать цифровая.
Формат 60x90 1/16 Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии «ИП Скороходов В.А.»
Москва, Старомонетный пер., д.31
тел.(495) 950-30-39
Заказ № 7350.