

УДК 549.742

## К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА АГАТОВ (НОВЫЕ ДАННЫЕ)

Б.З. Кантор

Москва, Boris\_Kantor@mail.ru

Рассмотрены важнейшие концепции происхождения агатов. Показано, что образование агатов возможно при условии привноса вещества в процессе их роста. Приведены новые данные о поведении агатообразующих растворов в агатовых камерах.

В статье 13 цветных фотографий и список литературы из 22 названий

Происхождение агатов — одна из интригующих загадок минерального царства. «Морфология агатов... кажется на первый взгляд не следующей никакому общепринятому правилу. Тем более удивительно, что каждый конкретный агат демонстрирует совершенный порядок, и, прежде всего, конечно, замечательную равномерно-ритмическую полосчатость» (Landmesser, 2000). Споры о том, как проникло в замкнутую полость вещество, составившее агат, и как оно преобразовалось там в твердое тело с неповторимым текстурным рисунком, ведутся уже более двух столетий, но так и не родили истины — законченной и непротиворечивой теории.

### Состояние вопроса

О происхождении агатов высказано множество предположений (см., например, обзор Т. Моксона, 1996) — от деятельности грунтовых вод до кристаллизации расплавленного кремнезема (Nacken, 1948). Наиболее существенные расхождения имели место в вопросе о том, происходило ли образование агатов с привносом или без привноса вещества (концепции «*In and Out*» и «*In and Sort Out*», Macpherson, 1989).

1. Агаты образовались по «секреторному механизму»: растворы, обновлявшиеся в «агатовых камерах» — заранее подготовленных полостях во вмещающей породе (например, газовых пузырях в лавах), последовательно отлагали там слои халцедона, иногда также опала и/или кварца. Подобные представления господствовали в науке со времен первых высказываний о генезисе агатов (Buch, 1824; Haidinger, 1849; Noeggerath, 1849).

2. Совершенно иную гипотезу выдвинул в начале прошлого века Р.Э. Лизеганг: агаты образовались из гелей кремнезема, единожды заполнивших агатовые камеры и в дальнейшем подвергшихся «созреванию» — концентрическому расслоению и раскристаллизации с участием диффундировавших извне железистых веществ (Liesegang, 1915). Это означало признание того, что агаты возникли

из первоначальных порций материала, поскольку камера, заполненная созревающим гелем, оказывалась закупоренной и далее для пополнения гелем недоступной. Попутно Лизеганг высказал ряд интересных замечаний о мембранных трубках, ориентировке псевдосталактитов и др., имеющих отношение к обсуждаемым далее вопросам; им был введен и сам термин «псевдосталактит».

Гипотеза Лизеганга о происхождении агатов из гелей кремнезема получила распространение в учебниках первой половины прошлого века (например, Niggli, 1926, с. 408), вызвав в то же время серьезную критику в периодической печати (Пилипенко, 1934 и др.).

Сам Лизеганг признавал: его теория «не может объяснить любой агат, и имеются случаи, когда происходил повторный приток кремнекислоты. Впрочем, они сравнительно редки». Но в действительности дело обстоит как раз наоборот. Любой агат, гипотетически возникший путем созревания слутка геля, должен содержать пустоты, так как в процессе перехода в халцедон гель кремнезема отделяет воду и сокращается в объеме. Тем самым гипотеза Лизеганга и различные ее вариации противоречат факту существования компактных бесполостных агатов, каковыми является большинство агатов из вулканитов. Уже П.П. Пилипенко и другие ранние критики Лизеганга указывали на отсутствие в реальных агатах пустот в виде трещин усадки (синерезиса), возникновение которых неизбежно следует из «гелевой теории». Конкретные расчеты придали этому возражению большую категоричность: «Самое уязвимое место гипотезы Лизеганга — отсутствие признания того, что из-за высокого содержания воды в геле кремнезема от его объема осталось бы после дегидратации всего 5%: полный крах полосчатой структуры» (Мохоп, 1996). Поразительно, что и сторонники «гелевой теории», и ее критики не обращали внимания на это несоответствие и на принципиальную невозможность образования агата из первоначальной порции геля попросту из-за нехватки «строительного материала»: гель заключает в себе существенно

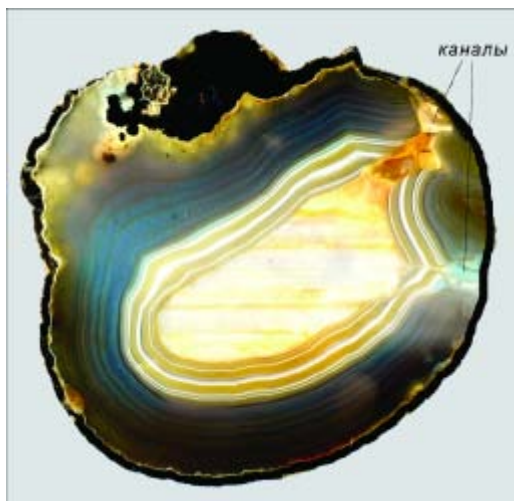


Фото 1. Агат. 8x7 см. Минас Жерайс, Бразилия

меньше кремнезема, чем требуется для образования агата того же объема. «Гелевая теория» противоречит и тому факту, что в агатах прослеживается рост сферолитов халцедона в направлении от поверхности предыдущего слоя к центру камеры, что указывает на последовательное нарастание слоев и исключает раскристаллизацию в массе.

Образование агатов в открытых системах с привнесом кремнезема в процессе роста ныне признается всеми специалистами. Тем не менее, в научно-популярной и учебной литературе (например, Большая Энциклопедия природы, 2004; Шуман, 1986; Rösler, 1981) все еще встречаются утверждения о происхождении агатов из гелей кремнезема. Не получил адекватной оценки и вывод о гелевой природе исходного материала, сделанный на основании попытки математического моделирования генезиса агата (Wang, Merino, 1990).

Двухвековая дискуссия не привела к решению кардинальных вопросов генезиса агатов, но смогла прояснить важные детали.

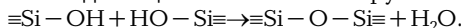
### Природа агатообразующих растворов

Согласно имеющимся данным, вода в равновесии с кварцем содержит его не более 10 мг/л; растворимость аморфного кремнезема достигает 130 мг/л. Отсюда следует, что для формирования небольшого агата массой 100 г требуется не менее 0.77 кубометра раствора. В масштабе геологического времени это само по себе не составило бы проблемы, хотя для более определенного ответа данных о скоростях движения растворов в толщах

материнских пород недостаточно. Однако возможность одновременного образования из истинных растворов кремнезема целых агатовых полей, столь характерных для агатовой минерализации, все же сомнительна. Разными авторами высказывалось мнение, что агаты образовались из растворов высокомолекулярного кремнезема, близких по свойствам к коллоидным растворам — золям (Годовиков, 1987; Мохон, 1996 и др.). В таких растворах концентрация кремнезема могла быть гораздо выше. Кремнезем мог также находиться там в виде растворимых силикатов щелочных металлов.

Сопоставив накопленные данные, П.Дж. Хини пришел к выводу (Heaney, 1993), что кремнезем содержался в этих растворах как в виде мономера, так и в полимеризованном состоянии. Рост волокон халцедона происходил по дислокационному механизму (на что указывает продольное скручивание волокон) путем присоединения целых полимерных цепочек. При этом часто происходили ошибки роста, вызванные быстротой кристаллизации и присутствием примесей и молекул воды. Ошибочная позиция, занятая очередной цепочкой, вызывала смену в нарастающей части волокна левой структуры на правую или наоборот, чем Хини объяснил факт аномально частого двойникования халцедоновых волокон по бразильскому закону.

Линейные полимеры кремнезема в природных растворах представляют собой продукты конденсации силоксановых групп:



В ходе кристаллизации раствор обеднялся из-за расходования полимерной составляющей и одновременного разбавления водой — продуктом реакции конденсации. Когда концентрация снижалась до некоторой критической величины, полимеризация становилась невозможной, и в растворе оставался только мономер кремнезема. Характер кристаллизации менялся: вместо дальнейшего роста волокон халцедона начинался рост кристаллов кварца.

Заслуживает внимания, что эти результаты соответствуют установленной Ю.Н. Пуниным эмпирической закономерности начала расщепленного роста кристаллических индивидов при пересечении специфичного для каждого вещества порога «критического пересыщения» (Пунин, 1981). Эта закономерность дает феноменологическое объяснение резкой, а не постепенной смене халцедона кварцем в слоях агатов (Кантор, 1997; Kantor, 2003). Дальнейшая детализация связи между концентрацией агатообразующих растворов

и степенью полимеризации кремнезема в них могла бы, как нам кажется, пролить свет на причины возникновения в агатах ритмических текстур.

### Протекание или проникание?

Особое место занимает вопрос о путях следования питающих и отработавших растворов. В самом агате имеются радиальные каналы или их следы (фото 1, 2), еще Й. Неггератом (1849) охарактеризованные как «инфильтрационные» и неизменно отмечавшиеся другими исследователями. Постоянное присутствие каналов указывает на их несомненную генетическую значимость. Во всяком случае, существование каналов *достаточно* для того, чтобы обеспечить доступ питающих растворов от поверхности агата внутрь на всем протяжении роста, а также дренирование отработавших растворов в пределах агата. В свое время В.И. Степанов, изучив характер выклинивания слоев в каналах и вблизи их внутренних устьев, предложил остроумный механизм действия в обе стороны единственного оставшегося канала, когда остальные подверглись зарастанию (Кантор, 1997; Кантор, 2003; Годовиков и др., 1987, с. 279).

Однако *необходимы* ли «инфильтрационные» каналы для питания растущего агата? Здесь мнения кардинально расходятся. В частности потому, что питание и дренирование агата через каналы предполагает некие их продолжения за пределами агатовой камеры,

во вмещающей породе, что трудно представить. В. Хайдингер (1849), оппонируя Й. Неггерату, утверждал, что питающий раствор поступал в камеру не через каналы, а по порам, как «горный пот». В начале прошлого века О. Рейс также высказал мнение, что питающие растворы (золи) просачивались по капиллярным порам в породе и в стенках агатовых камер (Пилипенко, 1934; Мохон, 1996). Однако для этого необходимо приложить значительное внешнее давление, чтобы преодолеть капиллярное сопротивление пор. Согласно расчетам В.А. Мальцева, в открытых порах диаметром 0.02–0.1 мм, заполненных слабо минерализованным истинным раствором, капиллярное давление составляет 1440–28.8 кг/см<sup>2</sup> (Maltsev, 1996); для золь и растворов высокомолекулярного кремнезема оно может оказаться еще выше. Таким образом, транспортировку кремнеземных растворов по порам приходится признать маловероятной. А.А. Годовиков (Годовиков и др., 1987) и М. Ландмессер (Landmesser, 2000) полагают, что эти растворы заполняли поры и трещины в породе и в агатах, но оставались неподвижными и служили лишь проводящей средой, по которой кремнезем проникал в агат посредством диффузии. Эта гипотеза вовсе не нуждается ни в каких каналах.

Разумеется, и застойные растворы в порах и трещинах, и диффузия кремнезема могли иметь место. Вопрос в том, была ли диффузия единственным способом доставки кремнезема (и для чего в таком случае пона-

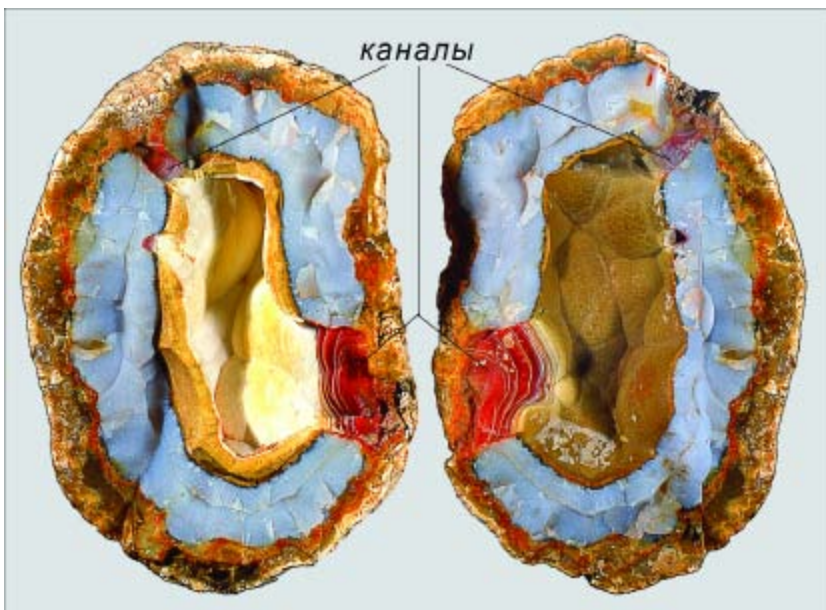


Фото 2. Агат из известняков. 9х6,5 см. Окрестности г. Рыбинска, РФ. Образец Ю.И. Рапопорта



Фото 3. Фрагмент халцедоновой жеоды с псевдосталактитом длиной 6 см. Старая Ситня, Московская обл.



Фото 4. Псевдосталактиты до 9 см длиной в халцедон-кварцин-кварцевом агате. Старая Ситня, Московская обл.

добились агату его радиальные каналы) или происходила наряду с транспортировкой его растворами, текущими по достаточно широким руслам?

Для ответа на этот вопрос требуются новые данные. Если они со всей несомненностью докажут неподвижность растворов, по крайней мере, в пределах агатовых камер, то на следующем этапе построения теории следовало бы выяснить действительную роль каналов. Если же новые данные будут свидетельствовать в пользу «гипотезы протекания», то есть циркуляции растворов в камерах, то дальнейшие усилия целесообразно направить на поиски путей и способов канализации растворов во вмещающих породах. В любом случае выяснение роли каналов остается одной из приоритетных задач построения агатовой теории (Годовиков и др., 1987, с. 348).

### Новые данные

Некоторые новые факты могут быть, по нашему мнению, интерпретированы в пользу одной из сторон обозначенной дилеммы. Эти факты установлены нами при наблюдениях над агатами с псевдосталактитами, возникшими при отложении кремнезема на мембранных трубках. На роль полупроницаемых мембран и осмоса в образовании агатов впервые указал М.Ф. Хеддл (Heddle, 1901). Р.Э. Лизеганг (Liesegang, 1915) и в разное время другие исследователи описали лабораторные опыты по выращиванию мембранных трубок («химических садов») и предположили возникновение мембран в агатовых камерах в качестве субстрата для псевдосталактитов. Краткому обзору этих исследований, а также участию полупроницаемых мембран в образовании пузырчатых выделений хризоколлы посвящена работа Ф.В. Чухрова (Чухров, 1940). А.А. Годовиков привел пример агата из Арц-Богдо (Монголия) с халцедоновыми псевдосталактитами, образовавшимися, по нашему мнению, на мембранных трубках; устья их видны на поверхности агата (Годовиков и др., 1987, фото 15). Наличие в агатовой камере на раннем этапе генезиса тонких мембранных трубок, равно как и других чувствительных к внешним воздействиям нитей, в дальнейшем послуживших субстратом для отложения халцедона, дает шанс обнаружить в таком агате свидетельства поведения питающего раствора.

Источником обильной информации стали находки халцедон-кварцин-кварцевых агатовых жеод с псевдосталактитами дли-

ной до 15–20 см в верхнекарбонатных известняках окрестностей села Старая Ситня (Ступинский район Московской области), впервые сделанные в 1968 г. В.И. Степановым, Е.Б. Курдюковым и автором. Нами были рассмотрены также образцы с халцедоновыми псевдосталактитами в полостях агатов из шаровых риолитовых лав Сергеевского месторождения в Приморском крае. Примеры этих агатов иллюстрируют фото 3–8. Значительное количество изученных образцов (несколько десятков) дает основание для обобщений.

Как в низкотемпературных, так и в «горячих» агатах при всех внешних различиях отмечаются *два типа группового упорядочения* псевдосталактитов. В большинстве случаев наблюдается тенденция вертикального расположения всех псевдосталактитов (фото 4 и 7), часто нарушаемая ветвлением и изгибанием (фото 7). Но во многих случаях соседние псевдосталактиты сгруппированы в отдельные ансамбли — пучки, в которых они *ориентированы и изогнуты согласно* — одинаково и в одном направлении (фото 5, 6, 8), тогда как сами ансамбли в пределах одной жеоды (фото 5 и 6) и в соседних жеодах ориентированы *различно*. Иллюстрацией этого типа упорядочения может служить и хранящийся в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН фрагмент агата из Шурдо, Грузия (фото 9), упомянутый А.А. Годовиковым в качестве примера «псевдосталактитов на тонких нитяных основаниях неясного генезиса» (Годовиков и др., 1987, с.155).

Процессы упорядочения того и другого типа следует отнести к стадии образования и развития мембранных трубок. Именно они диктовали форму и ориентировку будущих псевдосталактитов и в дальнейшем консервировались нараставшим халцедоном. Не вдаваясь в обсуждение интерпретации А.А. Годовиковым агата из Шурдо (фото 9), отметим, что аналогичную роль могли выполнять и любые другие эластичные «нитяные основания».

Упорядочение первого типа ясно указывает на господствующее влияние силы тяжести. Действительно, в большинстве случаев псевдосталактиты свешиваются со свода жеоды, а в некоторых жеодах, осмотренных *in situ*, замечены реликты выросших снизу и повалившихся на дно мембранных трубок. Все это свидетельствует о том, что содержимое мембранных трубок было тяжелее окружающей их жидкости, что согласуется с представлениями о механизме образования трубок. Тем не менее упорядочение первого типа не исклю-



Фото 5. Сrostок разноориентированных пучков халцедоновых псевдосталактитов. 10х6 см. Старая Ситня, Московская обл.



Фото 6. Спиральное закручивание халцедоновых псевдосталактитов. Ширина поля 11 см. Старая Ситня, Московская обл.



Фото 7. Халцедоновые псевдосталактиты до 4 см длиной в полости агата. Сергеевское месторождение, Приморский край, РФ

Фото 8. Согласно закручивание псевдосталактитов до 10 см длиной в полости агата. Сергеевское месторождение, Приморский край, РФ



чает и влияния других факторов, и можно лишь утверждать, что из всех факторов определяющим был в этом случае гравитационный. Упорядочение же второго типа — различная ориентация и различное изгибание ансамблей псевдосталактитов в разных частях жеоды — вовсе не может быть объяснено универсальным воздействием силы тяжести.

Вообще каждая трубка в отдельности могла изгибаться под действием внутреннего осмотического давления, в результате чего псевдосталактит мог даже принять «необычный» облик (фото 10) с изгибом на 180°. Это, кстати, опровергает укоренившееся представление о натечном образовании псевдосталактитов и почковидных халцедоновых кор. Но в данных, достаточно типичных примерах изгибание происходило коллективно, а, следовательно, необходимо предположить некое общее внешнее воздействие.

Тот факт, что разные ансамбли в пределах одной жеоды (фото 5) и в соседних жеодах расположены различно или даже направлены *навстречу* друг другу с противоположных стенок и как бы *закручены* по спирали, причем в одну и ту же сторону, как на фото 6, означает, что гравитационное поле было лишь фоном для преобладавшего в этих случаях локального влияния иной природы.

Фото 6 и 9 подсказывают аналогию с водорослями в проточном водоеме, увлекаемыми течением согласно друг с другом, причем в ансамбле псевдосталактитов на фото 6 заметно приближение к симметрии водоворота. В самом деле, не видно иной причины согласного изгибания псевдосталактитов, кроме влияния на податливые мембранные трубки потока жидкости со всеми его поворотами в соответствии с геометрией и гидродинамикой камеры.

Подобные свидетельства, по-видимому, нередки в природе. В качестве онтогенетически близкого примера на фото 11 представлен агрегат волокон актинолит-биссолита, обнаруженный нами при вскрытии небольшого погребка с магнетитом и гранатом в Дашкесане (Азербайджан). Отчетливо видно спиральное закручивание волокон кружившимся в полости минералообразующим раствором.

Течение какой жидкости формировало ансамбли мембранных трубок в агатах? Наши наблюдения позволяют считать, что это и был именно тот раствор, что доставлял в камеру строительный материал. Свидетельство этому содержит, например, фрагмент агатовой жеоды, показанный на фото 12. Здесь отчетливо видна последовательность слоев: сначала на стенках полости отложился бурый халцедон, затем голубоватобелый кварцин и в заключение — мелкие кристаллики кварца. Это нормальная последовательность, наблюдаемая в образцах из Старой Ситни. Но в данном случае наружный слой халцедона выстилает весь фрагмент, тогда как кварцин отложился только в одной, нижней на фото 12, части, а кварц почти не развит. Это нельзя объяснить иначе, чем неравномерным распределением струй питающего раствора, и расположение слоев позволяет реконструировать картину. Поступая в жеоду через канал сверху слева, раствор быстрее тек вниз и поэтому в основном там и отлагал принесенный с собой строительный материал. Наверху раствор застаивался и обеднялся, материала не хватало, и слой халцедона остался «лысым». Отработавший раствор покидал жеоду через канал в ее середине сверху (оба канала имеются в образце). Предполагаемое направление течения отмечено стрелками. Таким образом, строение жеоды указывает на то, что в нижней ее части происходило более интенсивное, чем в верхней, обновление раствора, а это можно объяснить только его течением. Скорость потока была, очевидно, весьма низкой, но все же достаточной, чтобы обогнать диффузионный массоперенос, иначе результат был бы нивелирован конкурирующей диффузией, как это произошло в жеодах с равномерным отложением слоев.

Итак, имеются два независимых ряда свидетельств того, что, с одной стороны, псевдосталактиты и с другой — стенки жеод образовались из протекавших через агатовые камеры растворов. Как неоднократно отмечалось в литературе и подтверждено нашими наблюдениями, псевдосталактиты и стенки жеоды составляют одно целое и каждый слой псевдосталактита продолжает



Фото 9. Фрагмент агата из Шурго, Грузия. Длина псевдосталактитов до 4 см. Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, образец № 81816



Фото 10. Халцедоновые псевдосталактиты, унаследовавшие различное изгибание мембранных трубок. Длина до 5 см. Старая Ситня, Московская обл.



Фото 11. Спиральное закручивание нитевидных индивидов актинолита. 4,5x5 см. Дашкесан, Азербайджан

Фото 12. Выклинивающие слои в стенках агатовой жеоды. Ширина 10,5 см. Старая Ситня, Московская обл.





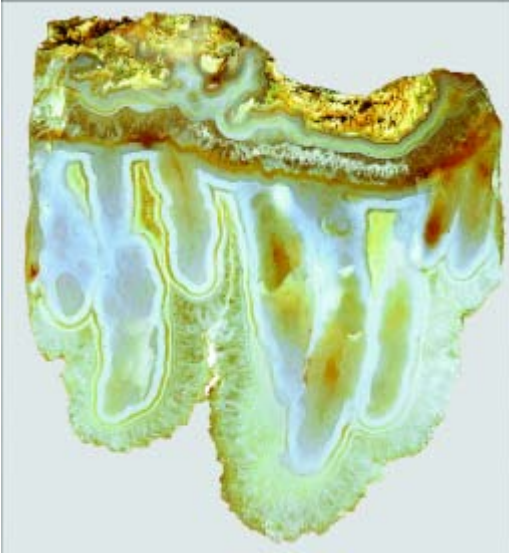


Фото 13. Чередование слоев в агате с псевдосталактитами. 11,5x12 см. Старая Ситня, Московская обл.

соответствующий слой стенки (фото 13). Следовательно, можно сделать вывод, что агаты образовались с участием *проточных* растворов. На первом этапе в агатовую камеру, заполненную протекавшим через нее раствором кремнезема, просачивались по порам вмещающей породы растворы солей Fe и/или Mn и вступали в реакцию с содержимым камеры. В результате на стенках камеры образовалась полупроницаемая мембрана, и осмотическое давление вызвало появление на ней мембранных трубок. Там, где течение кремнеземного раствора было совсем медленным, преобладало влияние гравитации, и трубки свешивались вниз (что не мешало им ветвиться и изгибаться поодиночке под действием осмотического давления). В тех камерах, где течение раствора было сильнее, оно могло увлечь податливые трубки, и в результате после нарастания халцедона в агате оказывались описанные выше упорядоченные псевдосталактитовые ансамбли второго типа.

## Литература

Большая энциклопедия природы. Т. 12: Камни и минералы. М.: Мир книги. 2004. С. 6–7.  
 Гоговилов А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. Агаты. М: Недра. 1987. 368 с.  
 Кантор Б.З. Беседы о минералах. М: Астрель, 1997. 135 с.

- Пилипенко П.П. К вопросу о генезисе агатов // Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геологии. 1934. Т. XII (2). С. 278–295.  
 Пунин Ю.О. Расщепление кристаллов // ЗВМО. 1981. Часть. 110. Вып. 6. С. 666–686.  
 Чухров Ф.В. О значении полупроницаемых мембран для минерального морфогенеза // Тр. Инст. геол. наук. 1940. Вып. 10. Минералого-геохимическая серия (№ 2). С. 21–27.  
 Шуман В. Мир камня. Т. 2: Драгоценные и поделочные камни. Пер. с немецкого. М.: Мир. 1986. 263 с.  
 Buch L. V. Mineralosches Taschenbuch für das Jahr 1824 (по Noeggerath. 1849).  
 Haidinger W. Berichte über die Mitteilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien. 1849. Bd. 65. S. 62–65, 118–119.  
 Heaney P.J. A Proposed Mechanism for the Growth of Chalcedony // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1993. V. 115. P. 66–74.  
 Heddle M.F. The Mineralogy of Scotland. Edinburgh: Douglas. 1901. V. 1. P. 58–84.  
 Kantor B.Z. Crystal Growth and Development Interpreted from a Mineral's Present Form // Mineralogical Almanac. 2003. V. 6.  
 Landmesser M. Wie entstehen Achate? // Extra Lapis. 2000. Nr. 19. S. 58–73.  
 Liesegang R.E. Die Achate. Dresden, Leipzig. 1915. 126 s.  
 Macpherson H.G. Agates. London, Edinburgh: British Museum (Natural History), National Museums of Scotland. 1989. 72 p.  
 Maltsev V.A. Sulfates Filamentary Crystals and Their Aggregates in Caves // Proc. Univ. Bristol Speleol. Soc. 1996. Issue 20(3). P. 171–185.  
 Moxon T. Agate. Auckley: Terra Publications. 1996. 106 p.  
 Nacken R. Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln // Natur und Volk. 1948. B. 78. S. 2–8.  
 Niggli P. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin: Gebr. Borntraeger. 1926. Bd. II. 697 s.  
 Noeggerath J. Sendschreiben an den k.k. wirklichen Bergrath und Prof., Herrn W. Haidinger in Wien, über die Achat-Mandeln in den Melaphyren // Verh. naturhist. Vereins preuss. Rheinlande u. Westphalens. 1849. Bd. 6. S. 243–260.  
 Rosler H.J. Lehrbuch der Mineralogie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1981. 834 s.  
 Wang Y., Merino E. Self-Organizational Origin of Agates: Banding, Fiber Twisting, Composition, and Dynamic Crystallization Model // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 1627–1638.