

ПРИРОДА

№ 1, 2000 г.

В.П. Моров

Роль мембран при образовании агатов

© "Природа"

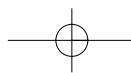
*Использование или распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции*



Образовательный сетевой выпуск

VIVOS VOCO! - ЗОВУ ЖИВЫХ!

<http://www.accessnet.ru/vivovoco>



Роль мембран при образовании агатов

В.П.Моров

Агаты — широко известные ювелирно-поделочные камни. Неповторимые узоры и разнообразная цветовая гамма привлекают к ним внимание человека с древнейших времен. Тем не менее до настоящего времени не создано достоверной теории происхождения этой замечательной разновидности халцедона.

Халцедон относится к семейству кремнезема. Как и кварц, по составу является диоксидом кремния, но в отличие от него включает заметные (до нескольких процентов) примеси воды и соединений распространенных двух- и трехзарядных катионов (Fe, Ca, Mg, Al). Структура халцедона отличается

от полнокристаллической структуры кварца и сложена тончайшими волокнами, упакованными в микроскопические сферолиты и образующими скрытокристаллический агрегат. Примеси в нем располагаются в порах и каналах между волокнами¹.

Халцедон с заметным зональным “полосчатым” строением называется агатом. Различная окраска его отдельных



Владимир Павлович Моров, инженер-химик Института экологии Волжского бассейна РАН. Область научных интересов — органическая, аналитическая химия, образование минералов кремнезема.

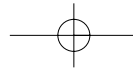
слоев зависит, во-первых, от неодинакового распределения и форм пор в каждом его слое, во-вторых, от разного минерального состава отдельных зон и, в-третьих, от присутствия тонкодисперсных яркоокрашенных включений, обычно минералов железа². Оттенок окрашенных слоев на конкретном месторождении обычно тем ярче, чем ближе к поверхности залегает агатовое тело. Это объясняется главным образом окислением железа минеральных включений под действием

кислорода воздуха в условиях поверхностного выветривания.

Существует множество типов агатов, различающихся по расположению концентрического рисунка и присутствию дополнительных структурных элементов. Среди последних отметим: прямолинейно-полосчатые (ониксовые) участки; центральные внутренние полости; кварцевые зоны и щетки; каналы во вмещающих породах и самом агате; “моховые” структуры (халцедон, содержащий хлопьевидные и дендритовые включения); псевдосталактиты, представляющие собой высту-

¹ Годовиков А.А. Минералогия. М., 1983; Декоративные разновидности цветного камня СССР / Под ред. Е.Я. Киевленко. М., 1989.

² Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.А. Агаты. М., 1987.



пы-“сосульки” в пустотах агатовых жеод (в которых отложение минерального вещества происходит от периферии к центру). Известны образцы с необычным направлением роста псевдосталактитов — вытянутые в одном направлении, спирально закрученные и др.

Гипотезы образования агатов

Происхождение полосчатости агатов объясняется различными авторами по-разному. Существует ряд гипотез, которые могут быть сведены к одной из реально имеющих на сегодняшний день концепций: протекания, созревания и проникания. Суть их довольно наглядно и доступно изложена в книге Б.З. Кантора³.

Вот основополагающие факты, которые можно считать твердо выясненными. В настоящее время не подвергается сомнению, что процесс формирования агатовых тел протекает в пустотах пород (агатовых камерах) при отложении в них кремнезема из гидротермальных растворов. Каждая камера имеет систему подходящих к ней из вмещающих пород каналов (например, трещин). Один из каналов всегда открывается во внутреннюю полость агатовой жеоды. Факт существования каналов несомненен, хотя роль их в формировании таких тел однозначно не трактуется.

Исследованиями микроструктуры доказано, что рост кристаллов халцедона в агатовых образованиях всегда происходит от стенок камеры к ее центру. Внутри них иногда встречаются любопытные структуры — псевдосталактиты и дендриты. Их формирование изучено, смоделировано и объясняется возникновением мембранных пленок на границе двух растворов различного хи-

мического состава⁴. Осмотическое давление на “пристенную” сторону мембраны приводит к растяжению пленок внутрь камеры и формированию мембранных трубок. Кстати, подобные псевдосталактиты встречаются и в выделениях других минералов, например сидерита и малахита, а дендриты вообще широко распространены в минеральном мире.

Прочие предположения и выводы относительно процесса роста агатовых тел признаются не всеми.

Для удобства разделим все существующие теории не по минералогенетическому, а по физико-химическому признаку — исходному раствору, отлагающему халцедон агатового тела. Мы получим две группы, соответствующие двум формам раствора кремнезема — истинному и коллоидному.

Растворимость кремнезема в воде даже при благоприятных условиях (повышенной температуре и определенных значениях рН среды) незначительна. Истинные растворы кремнезема в лучшем случае достигают концентраций порядка 0.001%, которая еще понизится, так как большинство катионов (с зарядами выше 1), находящихся в таком растворе, прореагируют с кремнекислотой, образуя практически нерастворимые силикаты. А концентрация этих катионов, судя по химическому составу агатов, довольно заметна. Кроме того, быстрая кристаллизация, всегда связанная с сильным пересыщением раствора, скорее всего из истинных растворов кремнезема невозможна. А для образования халцедона необходима именно быстрая кристаллизация — ведь только она приводит к уменьшению размеров кристаллов и увеличению количества посторонних включений⁵. В результате резких всплесков количества дефектов строящейся кристаллической решетки даст сильно расщепленный ее рост. Ослабле-

ние же расщепления в процессе роста приведет к предпочтительному образованию кварца.

Быстрая циркуляция значительных объемов таких растворов в плотных породах также маловероятна. Тем не менее размеры агатовых тел достигают нескольких метров, а иногда агаты заполняют вмещающую породу почти полностью, что труднообъяснимо, если предположить кристаллизацию халцедона из истинных растворов.

Поэтому отбросим любые гипотезы, исходящие из такого предположения (конечно, за исключением образования кварцевых зон в агатах), и рассмотрим оставшиеся, классифицировав их, как обычно принято, но предполагая везде работу только коллоидных растворов.

Концепция протекания говорит о том, что формирование агатовых тел происходит из растворов кремнезема. Последний откладывается на стенках камеры, дренируемой посредством каналов.

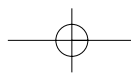
Часть иногда приводимых возражений против этой гипотезы (например, якобы труднообъяснимое возникновение концентрического рисунка) по моему, несостоятельна. Вообще, из всех существующих концепций наиболее приближенной к действительности представляется именно эта. Однако с ее помощью нельзя объяснить возникновение моховых и полицентрических агатов.

Не вдаваясь пока в подробности, отметим, что устойчивость коллоидных растворов кремнезема связана с одноименными отрицательными зарядами поверхности его частиц в растворе. Это затрудняет их сорбцию на стенках камеры (исключение — донные участки, где электростатическое от-

³ Кантор Б.З. Беседы о минералах. Назрань, 1997.

⁴ Айлер Р. Химия кремнезема. М., 1982.

⁵ Барсанов Г.П., Плюшина И.И., Яковлева М.Е. Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона // Новые данные о минералах СССР. М., 1979. Вып.28.



талкивание частиц и материала стенок компенсируется силой тяжести). Кроме того, наличие течения в камере, особенно переменной силы, должно усиливать обратный процесс — десорбцию этих частиц. В результате толщина любого индивидуального слоя агата не должна значительно превосходить максимальный диаметр коллоидной частицы (т.е. сотни нанометров). В реальности же она бывает на несколько порядков больше.

Концепция созревания базируется на предпосылке ритмической диффузии примесей в камеру, заполненную первичным гелем. Это наиболее спорная из всех существующих концепций. Модельные опыты показывают, что расположение зон (увеличение их толщины от периферии к центру) в случае такой диффузии противоположно концентрическому рисунку агата. Кроме того, эта гипотеза совершенно не объясняет упорядоченной ориентации сферолитов в халцедоновом агрегате. Наконец, непонятна роль каналов, открывающихся во внутренние области агатов.

Концепция проникания (наиболее поздняя) предполагает, что агаты образовались в неподвижной среде из жидких растворов путем диффузии частиц кремнезема сквозь материал стенок во внутрь камеры.

Опять-таки роль каналов неясна. Кроме того, диффузия коллоидных частиц сквозь отложившийся гель крайне затруднена и из-за неоднородности их размера должна приводить к быстрой закупорке всех мельчайших отверстий в геле. Допущение же кристаллизации из истинных растворов несет ограничения, описанные выше.

Перечисленные концепции не объясняют полностью всех нюансов формирования агатовых тел в пустотах вмещающих пород. Тем не менее, базируясь на их основе, можно построить стройную теорию образования агатов вне зависимости

от происхождения этих пород. Она учитывает доказанные ранее механизмы возникновения отдельных элементов агатовых тел, а также многие положения гипотез протекания и проникания.

Источники роста

Породы, вмещающие агаты, могут иметь различное геологическое происхождение. Чаще всего они представляют собой базальты или риолиты областей древнего вулканизма, либо карбонатные осадочные породы платформ. Несмотря на это, структура и химический состав агатов из различных пород зачастую очень сходны. Скорее всего и генезис различных агатов одинаков.

Источник питания для образования агатов, несомненно, коллоидные растворы, а именно гидрозоли поликремневых кислот. Их концентрации при обычной температуре и давлении могут достигать до 0.04%, с ростом температуры повышаясь еще больше⁶. Кроме кремнезема в состав агатов в небольших количествах входят соединения Fe, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, углекислый газ. Поскольку их распределение внутри жеоды неоднородно, можно предположить непосредственное участие данных соединений в процессе роста агатового тела. Реальные значения концентраций таких катионов различны, но они всегда тесно связаны с концентрацией кремнекислоты, так как образуют с ней малорастворимые в воде соединения. Двухзарядные катионы переносятся главным образом в виде растворов их гидрокарбонатов и хлоридов, а трехзарядные — в виде золь (коллоидов) малорастворимых гидроксидов.

Вопрос об источниках кремнезема и переводе его в коллоидное состояние также достаточно интересен⁷. Тем не менее это — вопрос отдельный, и будет логичнее оставить его

обсуждение за рамками данной работы.

Постадийное образование агатов

I. Стадия протекания с периодическим мембранообразованием. Мембранообразование в кремнекислых растворах давно известно⁸. Этим процессом объясняется образование псевдосталактитов в пустотелых агатовых жеодах. В рамках данной концепции мы принимаем, во-первых, что на начальной стадии обязательно протекание питающего раствора через агатовую камеру и, во-вторых, что весь процесс роста агатового тела в камере обязан периодическому мембранообразованию.

Первая стадия протекает следующим образом:

— золь кремнезема заполняет камеру при слабом токе питающего раствора. Седиментация (осаждение под действием силы тяжести) частиц может происходить лишь в застойных зонах нижней части камеры;

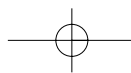
— при изменении химического состава раствора в устьях каналов возникает силикатная мембрана, распространяющаяся под давлением потока жидкости в сторону дренирующих каналов. При этом осевая часть потока, двигаясь быстрее, выталкивает фронт мембраны к их истокам, отсекая часть прежнего раствора вдоль стенок камеры и в застойных зонах;

— отсутствие течения жидкости в замембранном пространстве приводит к медленной коагуляции там золя кремнезема до геля, с образованием агатовой зоны;

⁶ Химическая энциклопедия в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988—1992.

⁷ Самсонов Я.П. Самоцветы России и сопредельных государств. М., 1993.

⁸ Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., 1976; Текучесть мембраны в биологии: концепции мембранной структуры / Под ред. Р. Элоста. Киев, 1989.



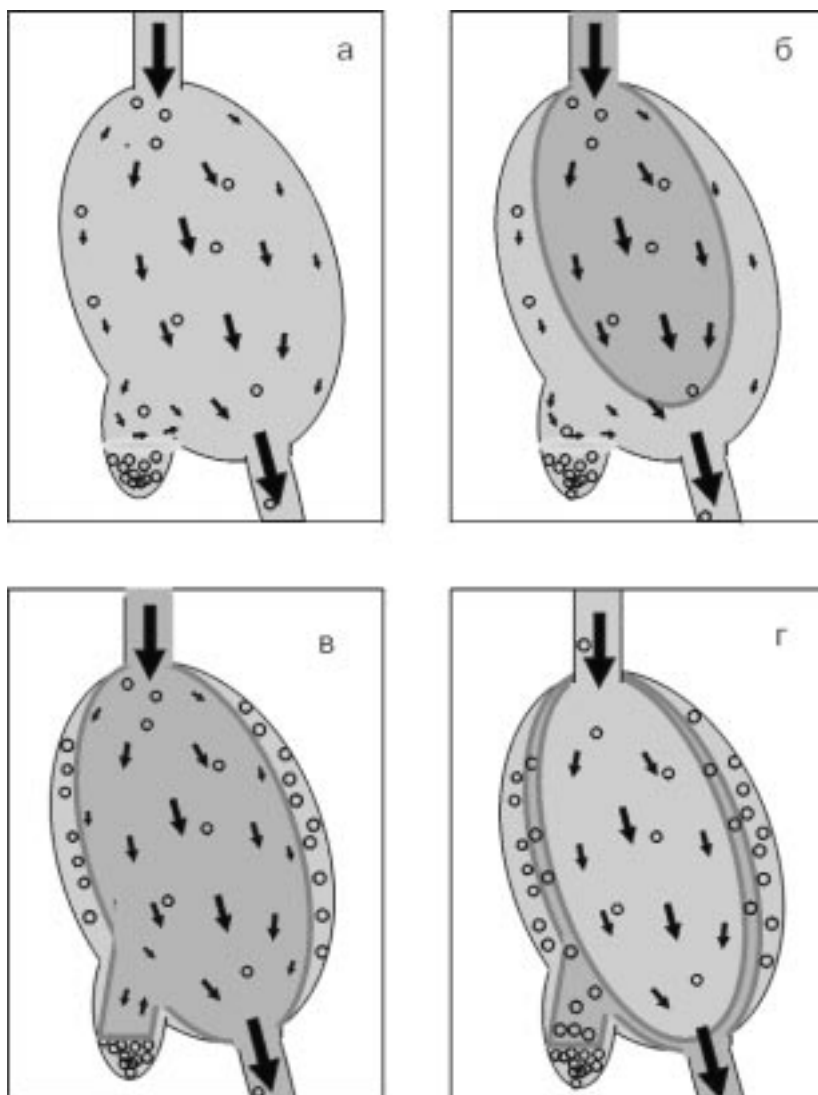
— возвращение химического состава питающего раствора к параметрам, близким к прежним, приводит к появлению новой мембраны, которая впоследствии образует новую зону, и т.д.;

— наконец, все каналы агатовой камеры, кроме последнего, закупориваются. Течения в камере больше нет. Первая стадия агатообразования заканчивается.

Процесс формирования мембраны контролируют три фактора: химический — критическая смена состава питающего раствора; концентрационный — крепость раствора, достаточная для образования прочной мембраны; гидродинамический — сравнительно малая скорость протекания раствора через камеру.

Излишняя скорость течения в агатовой камере приводит к многократным разрывам мембраны и в результате к беспорядочному, а не послойному заполнению камеры материалом мембран, а также его выносу. При чересчур слабом течении мембранообразование может начаться в питающем канале, что вскоре приведет к его закупорке. В необходимости замедления тока питающей жидкости и кроется причина обязательного для процесса агатообразования наличия камеры. Уменьшение скорости течения приводит к снижению минимально допустимой для мембранообразования концентрации реагентов, и наоборот.

Если расход воды в питающем источнике довольно постоянен, то по мере сужения полости закономерно возрастает в ней скорость течения, что приводит к уменьшению объема замембранного раствора вследствие усиления давления воды на новообразованную мембрану. В этом кроется причина преимущественно встречающегося сжатия концентрического рисунка агата от периферии к центру жеоды. Затем из-за зарастания просветов ка-



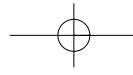
Формирование мембран на первой стадии агатообразования:

а — золь кремнезема заполняет камеру, седиментация частиц происходит лишь в застойных зонах нижней части камеры;

б — при изменении химического состава раствора в устье канала возникает мембрана;

в — отсутствие течения в замембранном пространстве приводит к коагуляции золя кремнезема до геля с образованием агатовой зоны;

г — при дальнейшем изменении химического состава питающего раствора появляется новая мембрана, которая образует новую агатовую зону, и т.д.



Процесс образования мембраны контролируют три фактора: химический, концентрационный, гидродинамический.

пературы возникает так называемый надкритический флюид. Ряд агатов образовался из таких флюидов.

Для платформенных областей значительные колебания температуры могут быть связаны лишь с сезонностью климата. Для областей же активного вулканизма с их высокотермальными водами такая зависимость, казалось бы, просто нелепа. Тем не менее здесь существование сезонных ритмов также может быть напрямую связано с ритмичным выпадением атмосферных осадков, изменяющих температуру геотермальных систем и уровень в них жидкости.

ДАВЛЕНИЕ. С его величиной связана растворимость углекислоты, а соответственно и концентрация в растворе ионов HCO_3^- , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , образующих растворимые гидрокарбонаты. Кроме того, превышение критического давления также приводит к превращению парожидкостной двухфазной системы в надкритический флюид. Пожалуй, логичнее считать, что давление зависит не от сезона, а от других внешних причин, в частности от температуры и от газонасыщения в результате колебаний вулканической деятельности, и поэтому его учет затруднен. Видимо, лишь в пределах отдельного участка с агатами этот фактор можно считать закономерным.

СКОРОСТЬ ТЕЧЕНИЯ. Колебание дебита вод на участках их минерализации отражается на величинах концентраций растворенных компонентов. Этот фактор, как мы видели, имеет непосредственную связь с температурным, и его, по-видимому, также следует считать сезонным.

Кислотность (pH среды). Основное влияние на нее оказывает концентрация растворенной углекислоты (и других кислот из вулканических газов), т.е. прослеживается непосредственная связь с предыдущими факторами. Кислотность влия-

ет на стабильность золь как кремнекислоты, так и гидроксидов металлов. В нейтральных и щелочных средах перенос кремнезема в растворах максимальный, а в кислой происходит его выделение.

Концентрация компонентов питающих растворов не постоянна. Присутствие при более низких температурах значительного количества катионов в растворе приводит к невозможности существования достаточно высоких концентраций золь кремнезема, и раствор сильно им обедняется. И наоборот, при наличии больших количеств золя кремнезема невозможна сколько-нибудь повышенная концентрация катионов в растворе⁹.

При повышении (понижении) температуры либо pH раствора наступает критическая точка скачкообразной смены состава раствора. В месте минерализации вод равновесие регулируется путем растворения—осаждения (или пептизации—коагуляции). В агатовой же камере такая резкая смена приведет к возникновению мембраны на границе растворов с различным составом, состоящей из нерастворимых силикатов, либо из частиц кремнезема, сцементированных этими силикатами. В то же время в подводящих каналах образование устойчивых мембран невозможно из-за более высокой скорости течения жидкости.

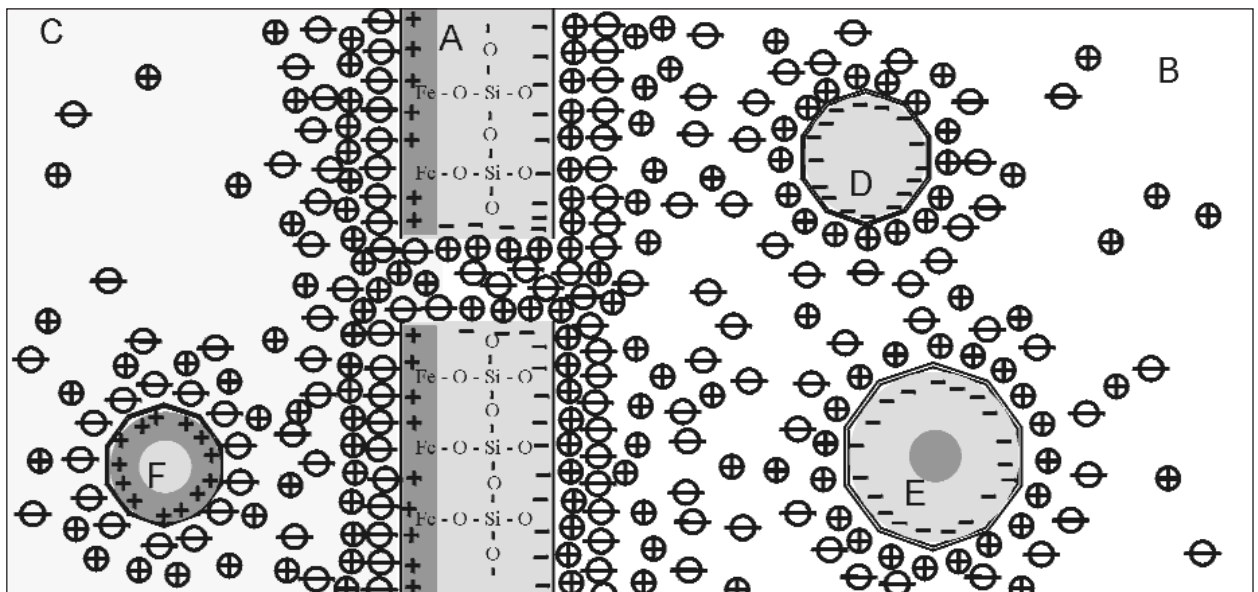
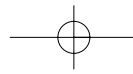
Повышение температуры приводит к ускорению процесса окисления двухвалентного железа до трехвалентного, которое переносится в виде золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Тем не менее сосуществование в одном растворе значительных количеств противоположно заряженных золь кремнезема и гидроксида железа невозможно. Скорее всего максимум переноса трехвалентного железа должен приходиться на более холодный сезон.

По-видимому, должно существовать два сезонных питающих раствора: горячий с нейт-

налов скорость течения снова падает, и внутренние кольца агата зачастую вновь расширяются.

Наиболее естественной выглядит зависимость периодичности мембранообразования от сезонных колебаний содержания реагентов в питающем растворе. На их концентрацию влияют многие факторы.

ТЕМПЕРАТУРА. Рост температуры заметно снижает растворимость углекислоты, а следовательно, и концентрацию вышеприведенных ионов металлов. В то же время устойчивость золь кремнекислоты и соответственно ее концентрация при этом возрастают. Реально определенные (по включениям высокотемпературных минералов семейства кремнезема и др.) температуры образования агатов лежат в очень широком интервале: 40—420°C, заходя, таким образом, в критическую для гидротермальных систем область. При превышении критической тем-



Образование двойного электрического слоя на мембране и коллоидных частицах: А — мембрана, В — кремнекислый раствор; С — железисто-гидрокарбонатный раствор, D — частица золя кремнезема, E — мицелла, F — обращенная мицелла.

ральной или слабощелочной реакцией (с повышенной концентрацией золя кремнезема и пониженной — гидрокарбонатов и золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$); и менее горячий с кислой реакцией (с пониженной концентрацией кремнезема и повышенной — гидрокарбонатов и золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

А какова, собственно, причина закономерного расположения мембран в агатовой камере? Рассмотрим химическое строение образующейся мембраны. Из курса коллоидной химии¹⁰ известно, что поверхность коллоидных частиц кремнекислоты заряжена отрицательно при $\text{pH} > 2$, поверхность коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — при $\text{pH} < 7$, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} < 9$ несет на себе положительный заряд. Положительно заряжены и двухвалентные катионы металлов.

В стабильном золе кремнезема коагуляции (слипанию) частиц препятствуют главным

образом два фактора: наличие одноименного заряда на частицах, приводящее к электростатическому отталкиванию, и скорость диффузии частиц — как функция их размера.

Эти же два фактора определяют размер коллоидных частиц кремнезема в реальных гидрозолях (примерно 5—100 нм).

Попавшие в кремнекислый раствор катионы и частицы гидроксида железа и алюминия обязательно заключаются в плотную оболочку из противоположно заряженной кремнекислоты. Эти образования называются мицеллами, и ведут они себя аналогично свободным частицам поликремнекислот, т.е. внешняя их поверхность также отрицательно заряжена.

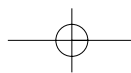
В железисто-гидрокарбонатном растворе тоже существуют мицеллы, но по отношению к предыдущим они обращенные: т.е. ядро из кремнезема окружено ионами и частичками гидроксида железа. При измене-

нии концентраций (или pH) растворов до критических величин происходит перезарядка поверхности частиц. Например, существующие коллоидные частицы могут покрываться новой оболочкой.

Устойчивость мицелл к коагуляции практически не отличается от устойчивости свободных частиц того же размера. Очевидно, что все частицы гидрозоля и мицеллы в одном растворе имеют одинаковый заряд. А компенсация его происходит за счет противоионов, образующих вокруг большой заряженной частицы оболочку, плотную в первом слое и все более рыхлую в последующих. Вокруг каждой частицы формируется так называемый двойной электрический слой. Противоионы в кремнекислом растворе — это катионы гидроксония H_3O^+ , а в кислом — гидро-

⁹ Шабанова Н. А., Силос Н. В. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2; Шабанова Н. А. // Там же. № 1.

¹⁰ См., напр.: Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., 1974; Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1989.



Агат полизональный (вероятно, из трапповых базальтов Тиманской группы), сформированный с неоднократным возвратом на стадию мембранообразования. В ядре ширина полос уменьшается кверху, что говорит о постепенном замедлении процесса седиментации за счет обеднения питания при сужении канала. Наблюдается неоднократная смена отложений халцедона (I стадия) и кварца (III стадия). Увел. 2.

Агат сложного строения из риолитов (р. Канэнмываам, Чукотка). Внизу слева — ониксовая зона I стадии агатообразования. Стрелкой отмечен прорыв внешней мембраны, сформированный при неоднократном возврате на стадию мембранообразования. Нижняя часть ядра — ониксовая зона II стадии. Вверху агата располагается зона кристаллизации кварца III стадии. Ширина полос в ядре уменьшается кверху, что демонстрирует постепенное замедление седиментации, как и должно быть при обеднении питания за счет сужения канала. Натур. вел.

Здесь и далее фото А.Насонова

карбонат-ион HCO_3^- и гидроксид-ион OH^- .

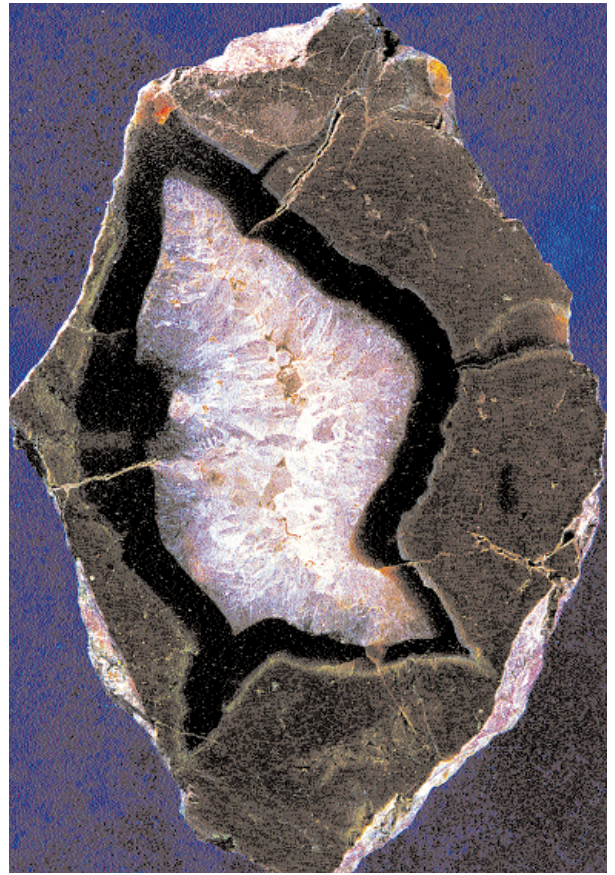
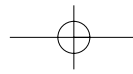
В кремнекислом растворе слипание коллоидных частиц кремнезема носит случайный характер и может планомерно протекать только в застойных зонах камеры. Там преобладает гравитационный (седиментационный) фактор: крупные частицы оседают вниз. И лишь в случае, когда эта застойная зона располагается в нижней части агатовой камеры, происхо-

дит гелеобразование из коагулировавших частиц. Поверхность геля на макроуровне выглядит плоской. Вот почему достаточно редки прямолинейно-полосчатые агаты (ониксы). Для их образования необходимы значительные застойные зоны в нижней части камер.

И вот в камере появляется железисто-гидрокарбонатный раствор. На границе растворов происходит немедленный контакт противоположно заряжен-

ных частиц кремнезема и катионов металлов. Частицы тотчас коагулируют по всему фронту, формируя мембрану. Кстати, коагулирующее действие однозарядных катионов (Na^+ , K^+ , H_3O^+) на порядок слабее, чем двухзарядных. В случае присутствия золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ ощутимую роль играет также гетерокоагуляция — их слипание с частицами золя кремнекислоты.

Двойной электрический



Агат бицентрический из трапповых базальтов (Бразилия). Между центрами агата заметны фрагменты столкнувшихся мембран. Увел. 1.75.

Агат сердоликовый с кварцевым выполнением из риолитов (р. Канэнмываам, Чукотка). Хорошо видна система каналов во вмещающей породе. Увел. 1.25.

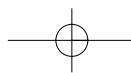
слой теперь располагается на каждой стороне мембраны, причем ее поверхность заряжена отрицательно со стороны старого раствора и положительно — со стороны нового. В мембране имеются промежутки. Они непроницаемы для крупных частиц, но легко пропускают катионы, которые, вторгаясь в замембранное пространство, вызывают коагуляцию кремнезема, увеличивая в результате толщину и проч-

ность мембраны.

Под действием тока воды мембрана распространяется на всю длину камеры и прижимается к ее стенкам до тех пор, пока фактор течения не уравнивается фактором отталкивания электрического слоя мембраны от электрического слоя стенок камеры (в растворе одного состава их заряды будут примерно равными). Добавочный вклад сюда вносит потенциал течения (по-

ток противоионов через поры мембраны выше, чем прямой поток), еще более увеличивая заряд поверхности мембраны. Кроме того, заметно влияет осмотическое давление, действующее поперек мембраны в сторону большей концентрации частиц. Возможно и незначительное различие между плотностями растворов.

Весь избыточный раствор под внешним давлением выходит из замембранного прост-



ранства в дренирующие каналы, а мембрана из-за сильного течения в истоках дренирующих каналов обрывается и прочно прикрепляется к стенкам камеры.

Неравномерность прижимания мембраны к стенке приводит к дефектам структуры и нарушению концентрического рисунка агата. Возможны и прорывы мембраны. В этом случае на небольшом участке образуется миниатюрная структура типа мохового агата. Если питающих каналов несколько, возникают дефекты вследствие столкновения двух растущих мембран. Так образуются достаточно редкие полицентрические (двухглазчатые) агаты. Дефекты могут быть вызваны и привнесением в камеру твердых загрязнений извне, к примеру обрывков разрушенных мембран.

Теперь в спокойной обстановке в замембранном пространстве происходит гелеобразование. Выделяющийся при этом избыток воды свободно проникает через поры мембраны во внешний раствор. Неясно, сразу ли начинается раскристаллизация геля. Но для данного процесса это не имеет решающего значения. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что центры кристаллизации — неровности, а также кристаллы на стенках камеры.

II. Стадия проникания. Превращение многоканальной системы в одноканальную приводит к внезапному исчезновению фактора, важнейшего для первой стадии, — тока раствора и соответственно — к резкой смене режима формирования агатового тела.

Это мы и наблюдаем. Присмотримся внимательно к ядрам агатовых жеод. Нас интересуют те из них, что сложены халцедоном.

В однородной массе можно различить линейный рисунок, но полосчатость не столь яс-

ная, как в периферийной части жеоды, процесс образования которой нам уже известен. Слои здесь четко ориентированы в том же направлении, что и нижние застойные зоны на первой стадии образования агатового тела. Здесь опять существенную роль играет гравитационный фактор.

Отсутствие четких, как было ранее, границ слоистости наводит на мысль об ином, не мембранном процессе формирования центральных частей агатовых тел. По гипотезе проникания частицы попадают в камеру с неподвижным раствором посредством диффузии. Однако и тут могут встретиться любопытные нюансы.

Поскольку камера теперь не дренируется и представляет собой застойную зону, гелеобразование происходит только за счет седиментации частиц.

Сейчас с точки зрения происходящей коагуляции камеры не имеет никаких преимуществ перед каналом. Вот почему становится чрезвычайно важной ориентация питающего канала относительно вектора силы тяжести. Горизонтально расположенный канал забьется гелем быстрее камеры. Вертикально направленный канал, питающий камеру сверху, способен со временем заполнить раствором всю камеру, а канал, расположенный под близким к вертикали углом, но выходящий в камеру на ее боковой стенке — только до своего устья. По этой причине агаты из карбонатных пород платформенных областей, имеющих, как правило, горизонтальную ориентацию питающих каналов (по межпластовым трещинам), очень редко содержат халцедоновое ядро.

Седиментирующиеся и скоагулировавшие частицы “осыпаются” в камеру, послойно заполняя ее. Изменение состава раствора сказывается лишь в небольших колебаниях

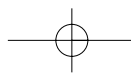
состава мицелл, что отражается в различной концентрации примесей по слоям и приводит к неясной полосчатости. Равномерная полосчатость связана с крайне медленным осаждением: выпадающие частички успевают равномерно распределиться за счет диффузии.

В случае если концентрация диффундирующих в камеру примесей все-таки достаточна для образования мембран, в центральном ядре (в неподвижной среде!) прорастают имеющие несомненно мембранное происхождение структуры моховых агатов.

Наиболее бросающиеся в глаза дефекты структуры халцедоновых ядер агатов — это газово-жидкие пузырьки. Они возникают скорее всего в последние стадии уплотнения геля, непосредственно предшествующие его кристаллизации. Большая часть избыточной жидкости диффундирует сквозь гель, но некоторое количество остается, заполняя пространство между глобулами затвердевающего геля. Газ же образуется при разложении гидрокарбонат-ионов. Когда вязкость среды велика и выход газа уже невозможен, пузырьки скапливаются в массе геля в местах более слабого межглобулярного взаимодействия.

Процесс агатообразования происходит в массовом масштабе, и на скорость протекания растворов (и закупорку каналов) оказывает значительное влияние состояние ближайших камер. Ток жидкости легко прерывается сразу вдоль целой цепочки агатовых камер, особенно при слабой трещиноватости породы.

III. Стадия кристаллизации. При сильном обеднении питающего раствора золем кремнезема, когда расщепленный рост кристаллов прекращается, процесс гелеобразования переходит в процесс кристаллизации кварца.



Для халцедона эта величина, по-видимому, лежит в области, близкой к точке перехода коллоидного раствора кремнезема в истинный. Кристаллизация из сильно загрязненных растворов затруднена, поэтому рост содержания примесей в растворе при сохранении высоких концентраций кремнезема также может удерживать систему в стадии расщепленного роста.

Истинный раствор может достаточно легко проникать сквозь поры геля (в том числе и после его раскристаллизации), и функционирование каналов и наличие в них просветов на этой стадии не обязательны. В спокойной обстановке за длительное время свободное пространство заполняется кварцем. Кристаллизация начинается от стенок и, когда питающий раствор обедняется ниже точки насыщения, прекращается. Поэтому могут образовываться как полностью выполненные кварцем жеоды, так и пустотелые. Часто питание иссякает настолько резко, что образуется лишь микрокристаллическая кварцевая щетка на стенках полости. В этом случае можно говорить о кристаллизации из маточного (т.е. полностью изолированного в камере) раствора.

хание камеры как временное, так и окончательное; образование (в основном за счет подвижек) новых каналов или вскрытие прежних, в результате возобновляется образование мембран.

Вот почему часто тела агатов имеют такое сложное строение и высокую индивидуальность, радующие наш глаз.

В статье приводятся фотографии агатов из коллекции музея при Институте экологии Волжского бассейна РАН. ■

* * *

В процессе роста агата могут происходить и "катастрофические" изменения, возвращающие рост агата на одну из предыдущих стадий, — превышение величины критического пересыщения, вследствие чего кристаллизация вновь сменяется гелеобразованием; пересы-