

УДК 553.878/872

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ АГАТОВ**И.Н. Кига́й***Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва; kigai@igem.ru***FORMATION CONDITIONS OF AGATES****I.N. Kigai***Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow; kigai@igem.ru*

Агаты образуются в базальтовых и андезитовых расплавах в широком интервале температур, но при сравнительно низких давлениях. Начало их формирования в жидких базитовых лавах доказывается зависимостью ориентировки миндалин и наклона ониксовой слоистости в них от положения миндалины относительно слоёв лавового потока, обладающих разной скоростью. Щелочной надкритический флюид создаёт в лавах газовые пузыри и извлекает SiO_2 из окружающей среды, образуя золь. Коагуляция золя происходит на стенках миндалин с образованием концентрических слоёв, если давление флюида обеспечивает эксфильтрацию из миндалин. При низком давлении в миндалинах образуются горизонтальные слоистости. В субмаринных условиях гетерогенизация флюида приводит к росту полых мембранных трубок и ветвистых моховых агрегатов на дне агатовых миндалин. В агатах литофиз кислых лав концентрическая и горизонтальная слоистость и моховые структуры формировались тоже в условиях активного вулканизма. Агаты в карстовых полостях карбонатных пород образованы при умеренных температурах низкоградного метаморфизма погружения, что подтверждается отсутствием в них моховых структур и ониковых отстойников.

Илл. 17. Библ. 54.

Ключевые слова: миндалины, структура агатов, вулканизм, коллоиды, минералы кремнезёма, осмотическое давление, гетерогенизация флюидов, мембранные структуры, друзы, литофизы.

Agates are formed at various temperatures, which covers a wide range from those of basaltic and andesitic melts (above 1100 °C) to several tens of centigrade, but at rather low pressures. Their formation in liquid mafic magmas is indicated by correlation between orientation of amygdulites and inclination of onyx layers in them and the lava flow layers, which flowed under different rate. The alkaline supercritical fluid forms gas vesicles in lavas and dissolves ambient silica producing a silica sol. This sol is coagulated on the vesicle walls forming concentric layers, if the fluid pressure provides exfiltration from amygdulites. If the pressure in amygdulites is low, the coagulation leads to the formation of horizontal onyx layers. Multiple repetitions of various gel layers can be caused by overlapping of fresh lava layers on the cooling agate-bearing lava flow. In submarine conditions, phase separation of the fluid and formation of a gel film between two phases stimulate osmotic processes, which result in growth of empty membrane tubes and branchy moss-like assemblages at the bottom of amygdulites. Some agates often exhibit numerous channels, which were formed as a result of repeated squeezing of gel from inner zones to periphery of amygdulites. Previously, such channels were considered the influx channels for silica supply. Periodic replacement of fluid exfiltration

from amygdules by compression requires no additional Si supply, because the volume of amygdules decreases proportionally to the fluid loss. The concentric and horizontal layering and moss textures of agates from lithophisae of felsic volcanic rocks were formed during active volcanism as well. The karst agates of carbonate rocks were formed under moderate temperatures of low-grade burial metamorphism, which is supported by lack of moss textures and onyx layering.

Figures 17. References 54.

Key words: amygdules, agate texture, volcanism, colloids, silica minerals, osmotic pressure, heterogenization of fluid, membrane (myeline) textures, druses, lithophisae.

Введение

В генезисе агатов основными дискутируемыми до сих пор вопросами являются следующие (Кига́й, 2016): 1) участие коллоидных растворов и гелей в их образовании; 2) наличие или отсутствие возрастного разрыва между образованием газовых пузырей в вулканиках и их минеральным заполнением; 3) термобарические условия образования агатов; 4) роль внутренних каналов в формировании агатового заполнения; 5) причина чередования в агатах облекающей и горизонтальной (ониксовой) слоистости; 6) условия образования мембранных трубчатых и моховых структур; 7) время и механизм поступления кремнезёма в агатовые секреты; 8) механизм формирования агатов в литофизах кислых пород.

В настоящее время имеется возможность дать обоснованные ответы практически на все перечисленные вопросы.

О роли коллоидов в образовании агатов

Агатами принято называть агрегаты разнообразных по форме слоистых выделений минералов кремнезёма, заполняющих пустоты в вулканических и, реже, осадочных породах. Образование агатов обусловлено ритмической коагуляцией золя кремнезёма в различных полостях, которые были газовыми пузырями в лавах и твёрдых вулканиках или карстовыми пустотами в известняках. Наряду с опалом, кристобалитом, тридимитом, халцедоном, кварцином, могонитом и кварцем, в агатах встречаются многие другие минералы, образованные позднее: селадонит, кальцит, сидерит, арагонит, гематит, гётит, цеолиты, хлориты, гипс, тодорокит и другие. Эти поздние образования либо псевдоморфно замещают участки агатов, либо заполняют остаточные полости в них. Строению и условиям образования агатов посвящено много публикаций, в том числе замечательная по изложению материала и прекрасно иллюстрированная монография

«Агаты» (Годовиков и др., 1987), а также книги И. Ценца (Zenz, 2009, 2014). Новые наблюдения строения агатов по образцам и опубликованным снимкам в печати и Интернете позволяют дополнить и изменить ранее предлагавшиеся интерпретации генезиса агатов. Критического анализа требуют и некоторые спорные воззрения, высказанные относительно времени и условий образования агатов в последние годы.

Мало кто знает или признаёт, что в образовании агатов и их красивых и разнообразных текстур всегда участвовали гели, продукты коагуляции коллоидных растворов – золей кремнезёма. Создатель замечательного направления онтогении минералов Д.П. Григорьев (1953, 1961) и его последователи, выдающиеся минералоги Ю.М. Дымков (1960, 1966), В.И. Степанов (1970), А.Г. Жабин (1979) и некоторые другие пытались отрицать участие коллоидов в минералообразовании. Они считали все колломорфные образования продуктами коллективной кристаллизации сферолитов разных минералов. Даже А.А. Годовиков с соавторами (1987) пытались избежать признания участия гелей кремнезёма в образовании агатов. Минеральным коллоидам посвящена большая литература, из которой выделяются замечательная сводка Ф.В. Чухрова (1955) и монография Л.М. Лебедева (1965). А что касается кремнезёма вообще, то его химия – это в значительной степени именно коллоидная химия (Iler, 1979).

Участие коллоидов в минералообразовании было доказано (Кига́й, 1974) на примере деревянистого олова (метаколлоидного касситерита). Содержание этой статьи было известно Д.П. Григорьеву, Ю.М. Дымкову, А.Г. Жабину и В.И. Степанову, и её выводы не были опровергнуты ими. А участие коллоидов в образовании агатов доказывается тем, что в слоистых структурах агатов постоянно присутствует реликтовый опал-А (рентгеноаморфный кремнезём). Прямое превращение геля кремнезёма в опал устанавливалось при изучении природных силикагелей в районах современного вулканизма

(Набоко, Сильниченко, 1957). Закономерная раскристаллизация опала с образованием сначала криптокристаллического кристобалита $\pm$ тридимит (опал КТ, opal СТ), затем халцедона или кварца устанавливалась многими исследователями при изучении агатов (Пилипенко, 1934; Леонов, Чекалова, 1972; Kastner et al., 1977; Юсупов, 1982; Плюснина, 1983; Lange et al., 1984; Lynne, Campbell, 2003; Eskert et al., 2015; и др.). Халцедон, кварцин и кварц в агатах временами росли самостоятельно в виде щёток и сферолитов. В образце агата из Бразилии (рис. 1а) все текстурные элементы – горизонтальная и облегающая слоистость и даже зоны поздней опализации – сложены целиком микроглобулярным кристобалитом и тонковолокнистым халцедоном; в ониковых слоях молочно-белые участки соответствуют обезвоженным слоям опал-кристобалит-халцедонового состава, а прозрачные – водосодержащим.

Из коллоидной химии известно, что золь кремнезёма состоит из дисперсионной среды и взвешенных в ней крупных мицелл кремнезёма величиной 1–100 нм. Дисперсионная среда является ионно-молекулярным истинным раствором, насыщенным относительно кремнезёма. Её взаимоотношения с мицеллами идентичны равновесию раствора с кристаллами (Alexander et al., 1954; Krauskopf, 1956; Iler, 1979).

В комнатных условиях образование геля в таких гидрофильных золях, как золь кремнезёма, может происходить путём быстрого одноактного превращения всей массы золя в гель. На этом осно-

вании Р.Е. Лизеганг (Liesegang, 1915) полагал, что агатовая миндалина заполняется гелем кремнезёма сразу путём полного остуднения; затем, по его мнению, происходило структурирование геля с образованием слоёв, которые становились видимыми благодаря диффузии в гель красящих примесей и их ритмического осаждения. Такая диффузионная полосчатость опала иногда встречается в агатах, но она образуется позднее, ориентирована косо, дискордантно по отношению к концентрическим и ониковым слоям и легко диагностируется. Но, как показывает анализ текстур многих агатов при их образовании в природных условиях, при повышенных температурах отложение геля происходило небольшими порциями и неоднократно. При комнатных условиях такой стиль гелеобразования, называемый флокуляцией, типичен для гидрофобных золей, например, для золей сульфидов. Но при повышенных температурах он, видимо, реализуется и у гидрофильных коллоидов кремнезёма.

При флокуляции мицеллы и сгустки мицелл образуют микроглобули величиной от 10 нм до 0.0 мкм в форме шара, энергетически наиболее выгодной для жидких и пластичных веществ. Нераскристаллизованные глобулы легко слипаются с образованием стержней, пространственных каркасных структур, дисков и слоёв, что, на примере глобулярных опала, гётита, гематита и других минералов Болгарии хорошо показал М.Н. Малеев (2016) с использованием просвечивающего электронного микроскопа HRTEM. Микроглобулы практически всегда наблюдаются в агатах, сложенных кристо-

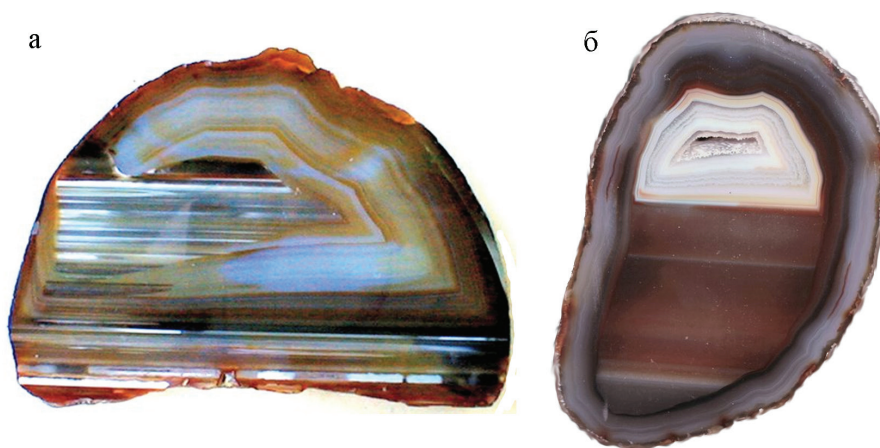


Рис. 1. Агаты с облегающей и ониковой слоистостью (Бразилия).

Образцы 10 см (а) и 13 см (б). Колл. И. Кигая, дар В. Бакшутова (а) и С. Левина (б). Объяснения см. в тексте.

Fig 1. Agates with concentric and onyx layering (Brazil).

Samples are 10 (a) and 13 (b) cm in size. I. Kigai's collection, a gift of V. Bakshutov (a) and S. Levin (b). See text for explanations.

балитовым ($\pm$ тридимит) опалом. При этом кристобалит, постоянно обнаруживаемый в агатах всех возрастов, как и реже наблюдаемый тридимит, скорее всего, принадлежали первоначально к высокотемпературным модификациям, устойчивым при температурах выше 1470 и 870 °С, но с охлаждением перешли в низкотемпературные модификации. Представляется, что низкий кристобалит сохраняет унаследованные от опала микроглобулярное строение и воду в течение сотен миллионов лет (Мохон, Rios, 2004).

Стройная текстура агатовых жеод нередко нарушается процессами поздней опализации, которые замещают не только участки облекающих и ониксовых слоёв, но и части кристаллических агрегатов кварца и других минералов. Температурный интервал развития процессов опализации достаточно широк. Например, В.И. Степанов (1959) на примере зоны окисления вольфрамового месторождения в Центральном Казахстане описал замещение опалом такого высокотемпературного минерала, как топаз.

Для образования агатов всегда нужна полость, содержащая водный флюид ($\pm$ соли) в силикатном расплаве или породе, либо в карбонатной породе с рассеянным силикатным веществом, которое потом мобилизуется поровой водой. При классификации агатов по среде образования различаются три типа: 1) агаты в вулканитах повышенной основности (базальтах, андезитах); 2) агаты в литофизах кислых вулканитов (риолитов, дацитов и игнимбритов); 3) агаты в осадочных породах, преимущественно в известняках.

О времени заполнения газовых пузырей в вулканитах минеральным веществом

Причины изменения формы газовых пузырей в лавах рассмотрены для агатов Шотландии (Heddle, 1901) и Бразилии (Freyberg, 1927). Если жидкая базальтовая или андезитовая лава изливаются в водный бассейн, на дне которого много увлажнённых осадков, или на водоносные осадочные толщи, то из этих осадков испаряются вода или солевой рассол (в случае морской воды). Капли надкритического флюида, будучи легче силикатного расплава, поднимаются в расплаве и, в отличие от опускающихся дождевых капель, имеют округлый верх и заострённое окончание внизу. Во время движения лавы, содержащей газовые пузыри, происходит изменение самой формы и ориентировки пузырей:

они сужаются, наклоняются, становясь более уплощёнными снизу и оставаясь выпуклыми сверху, и постепенно изменяют угол наклона, в предельно ориентируясь параллельно флюидальности (рис. 2).

Изменение наклона пузыря обусловлено различной скоростью движения слоёв лавы: близкие к подошве и кровле потока слои являются более холодными, более вязкими и медленными, а близкие к стрежню потока – более быстрыми. Поэтому пузыри близ основания потока должны при подъёме наклоняться в сторону течения лавы, а у кровли – в противоположную сторону. Но, если учесть сказанное, схема В. Фрейберга (Freyberg, 1927) нуждается в дополнении, потому что показанное на рисунке 2 соответствует происходящему только в нижней части лавового потока. В верхней части потока форма миндалин и ориентировка ониксовой слоистости, если она в них вообще образуется, будут зеркально противоположными, как показано на рисунке 3. Ориентировка миндалин параллельно флюидальности лавы и округлым тупым концом навстречу течению лавы соответствует их положению в верхней половине потока лавы, что видно у устья штольни в Идар-Оберштайне, Германия (Zenz, 2014).

Вследствие изменения наклона миндалин, во многих агатах можно наблюдать отстойники нескольких генераций, образованные веерообразно,

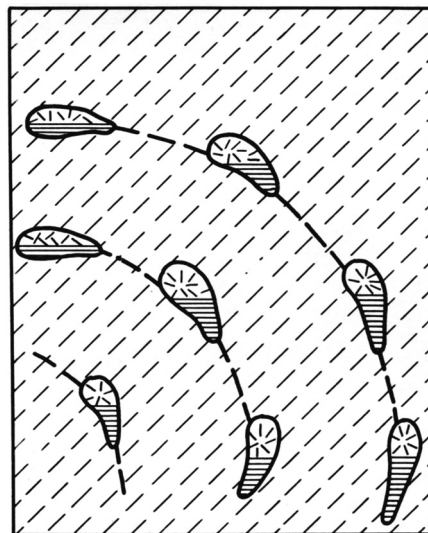


Рис. 2. Схема изменения формы, наклона и ониксового заполнения агатовых секреций в текущем лавовом потоке траппов Бразилии по (Freiberg, 1927). Пояснения в тексте.

Fig. 2. Scheme of transformation of shape, inclination and onyx layering of agate amygdules in lava flow of Brazilian traps, after (Freiberg, 1927). See text for explanation.

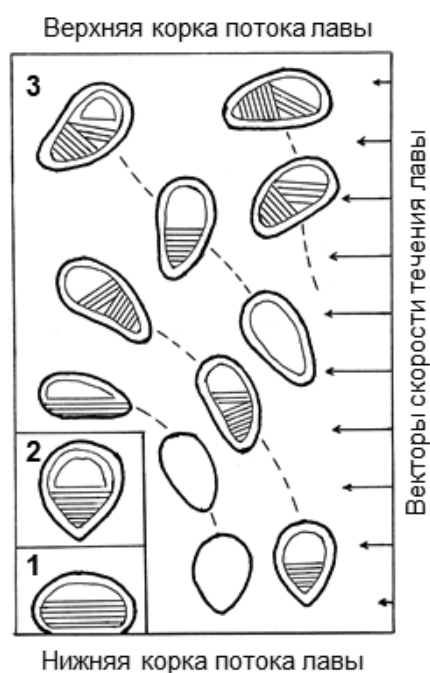


Рис. 3. Схема эволюции формы, ориентации и зональности агатовых миндалей при поднятии в потоке лавы.

1, 2 – в нижней корке лавы: 1 – в вязкой лаве, 2 – в малоподвижной жидкой лаве по (Hedde, 1901); 3 – в полном сечении потока лавы.

Fig. 3. Schematic evolution of shape, orientation and zoning of agate amygdules ascended in lava flow.

1, 2 – in the lower lava crust: 1 – in viscous lava; 2 – in low-mobile liquid lava, after (Hedde, 1901); 3 – in vertical section of the lava flow.



Рис. 4. Эксплуатационные террасы в Бразилии, приуроченные к пологим выклинивающимся агатоносным слоям лавы (Zenz, 2014).

Fig. 4. Exploitation terraces in Brazil confined to flat pinched out agate-bearing lava flows (Zenz, 2014).

под разными углами, что свидетельствует о возможном образовании таких отстойников ещё при жидком состоянии и течении вмещающего их расплава.

Особенно убедителен пример агата из Бразилии (см. рис. 1б), в котором уплощённая левая сторона указывает на то, что начальное изменение формы миндалины совершалось при её наклоне влево и происходило в нижней части потока лавы. В это время, скорее всего, отложился облегающий слой, предотвративший дальнейшее изменение формы миндалины. Но наклон и раскрытие веера ониксовой слоистости, направленное в сторону выпуклого бока, указывают на то, что заполнение миндалины ониксом началось, когда миндалина поднялась в верхнюю половину потока, в которой миндалина была уже вынуждена наклоняться навстречу потоку лавы (см. рис. 3, вторая цепочка сверху). Суммарное изменение наклона миндалины составляет в данном случае примерно 50–60°. Поскольку агатоносные нижнемеловые бразильские траппы формации Паранá залегают почти горизонтально и в складчатость не вовлекались (рис. 4), неизбежен вывод о том, что миндалины заполнялись облегающими слоями и ониксом ещё при жидком состоянии вмещающих её базальтовых лав.

О термобарических условиях образования агатов

Диапазон состава и параметров флюидов, формировавших агаты разных месторождений, очень широк. Пузыри в жидких базальтовых лавах формировались при температурах выше 1100 °С, а в кислых риолитовых – при меньших температурах, но выше 800 °С. Температуры образования миндалей агатов в твёрдых вулканитах заметно ниже. По данным изучения газовой-жидких включений агатов 16-ти месторождений Южного Урала и Казахстана (Юсупов, 1982), в их минеральном составе обнаружены гель SiO_2 (во всех зонах миндалей), кристобалит (в том числе в стенках мембранных трубок поперечником до 1–2 мм), тридимит, самородная медь, куприт, цинкит, гематит, гётит, лимонит, карбонаты, цеолиты, хлорит и каолинит. В кварце жеод поздние растворы содержали NaCl и CaCl_2 , концентрации от 3–10 до 32 % экв. NaCl , что соответствовало кипению (гетерогенизации) флюидов. Температуры при гомогенизации в жидкую фазу достигали 320 °С, а в газовую – от 320 до 470 °С.

Более ранние минеральные образования в агатах этих месторождений должны были формироваться при ещё более высоких температурах. Учитывая гетерофазность включений, можно считать, что температуры гомогенизации включений не требовали поправки на давление и соответствовали температурам минералообразования.

В поздних зонах роста дымчатого кварца в жёлоде агатов месторождения Сартмола в Казахстане во многофазном включении гомогенизация газ–жидкость произошла при 386 °С, а кристаллик галита растворился при 396 °С (Юсупов, 1982), что, согласно экспериментальным данным для таких включений (Becker et al., 2008), отвечает давлению около 20 МПа. Это соответствует глубине формирования поздних минералов в агатах Сартмолы примерно 2 км.

Часто наблюдаемое замещение агатом кораллов и древесных стволов, заполнение камер в аммонитах и карстовых полостей в известняке должно было происходить при температуре ниже 100 °С и довольно низких давлениях.

Роль внутренних каналов в формировании агатового заполнения

Ритмично отлагающиеся на стенках полости облекающие слои опала длительное время остаются мягкими, желеобразными, что доказывается многократными прорывами флюидов изнутри полостей к периферии с образованием секущих слоистости каналов различной формы. Одни из них

тонкие, заканчивающиеся округлыми раздувами, по форме напоминающими луковицы, другие широкие цилиндрической формы с тупыми или округлыми окончаниями. Около каналов всегда наблюдается изгибание наружу, утонение и выклинивание ранее отложенных выстилающих слоёв опала (рис. 5). Каналы никогда не выходят за пределы агатовых миндалинов, что (вместе с особенностями деформации прилегающих к каналам слоёв агатов) свидетельствует о том, что это отнюдь не каналы притока растворов, как предполагали Р.Е. Лизеганг (Liesegang, 1915) и П.П. Пилипенко (1934), а *каналы выдавливания* вещества из внутренних частей миндалины к внешним (Shaub, 1955). А.А. Годовиков с соавторами (1987) осторожно говорили о «питающих» каналах, оставляя вопрос о характере их функции открытым. Выдавливание вещества Б. Шоб (Shaub, 1955) объяснял усадкой миндалинов под давлением лавы (скорее, под давлением *новых слоёв* лавы. – И.К.) после периодической потери части флюида из миндалинов. С этим предположением вполне согласуется наблюдаемое в таких агатах сжатие концентрических и горизонтальных слоёв с образованием фестончатых структур, обращённых выпуклостью внутрь миндалинов (см. рис. 5а). Но образованные таким образом фестончатые образования не следует путать с теми, которые возникают при облекании слоями геля неровной подложки из сферолитов и других кристаллических агрегатов на стенках миндалинов при образовании так называемых «бастионных» агатов (fortification agates). Сжатие миндалинов могло происходить толь-

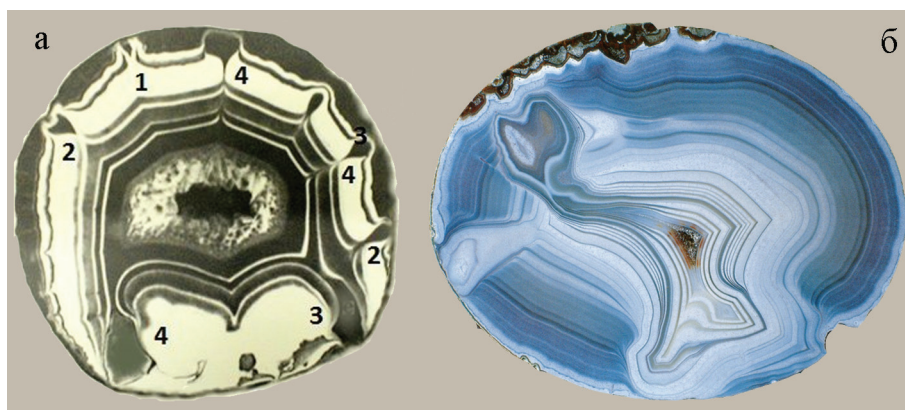


Рис. 5. Агаты с каналами 4-кратного (а) и двукратного (б) выдавливания геля внутренних слоёв наружу. а – по (Shaub, 1955), местонахождение и размер образца не указаны; б – образец 9 см, Бершвайлер, Германия по (Zenz, 2014). Объяснения см. в тексте.

Fig. 5. Agates with channels of four-fold (a) and double (b) squeezing of gel from internal layers.

а – after (Shaub, 1955), the origin and size of the sample are not reported; б – sample is 9 cm in size, Berschweiler, Germany, after (Zenz, 2014). See text for explanations.

ко в окружении жидкой лавы и относится лишь к высокотемпературным агатам. Но выдавливание без сжатия миндалин могло происходить и в ещё мягких агатах среди затвердевшего лавового потока при повторных вулканических процессах, приводивших к нарастанию температуры и давления внутри миндалин.

Причина чередования в агатах облекающей и ониксовой слоистости

Смену отложения концентрических слоёв горизонтальными в агатах Р. Наккен (Nacken, 1917) объяснял гетерогенизацией ранее надкритической воды. Но такое объяснение не может быть признано универсальным по двум причинам. Во-первых, при детальном изучении взаимоотношений ониксовых и облекающих слоёв в агатах хорошо видно, что некоторые слои этих двух типов отлагались одновременно, многократно чередуясь с чисто ониксовыми (рис. 6). Во-вторых, если агаты образуются в базальтовых и андезитовых лавах, имеющих температуру солидуса порядка 1100 °С, то температура флюида в миндалине будет значительно выше критической температуры воды и солевых рассолов типичных природных концентраций. Максимальная концентрация природных рассолов не может превышать 26.4 мас. % экв. NaCl, что соответствует растворимости соли в воде при комнатных условиях, а у такого солевого раствора критическая температура равна 700 °С и критическое давление 1237 бар, или 123.7 МПа (Sourirajan, Kennedy, 1962). В результате флюид будет всегда находиться в надкритическом парообразном состоянии, а его гетерогенизация не может быть достигнута при любых давлениях.

В то же время давление в миндалине не может быть очень высоким, если даже первоначальное давление флюида до поступления в миндалину намного превышало давление в лаве. В основной лаве, обладающей относительно низкой вязкостью, газовый пузырь будет расширяться до тех пор, пока давление внутри него не уравнивается с давлением в лаве или станет лишь незначительно превышать его. В процессе расширения газовые пузыри могут увеличиться в объёме в тысячи раз, подтверждением чему служат гигантские аметистовые жёоды Бразилии, достигающие нескольких метров в высоту и ширину (Hartmann et al., 2015).



Рис. 6. Агат (7 см) из Австралии с многократным чередованием облекающих и ониксовых слоёв, подчеркнутых прокрашиванием: красным окрасились облекающие и ониксовые слои, а молочно-белыми остались чисто ониксовые, обезвоженные (Zenz, 2014).

Fig. 6. Agate (7 cm in size) from Australia with multiple alternation of concentric and synchronous horizontal (red) with dehydrated (milky-white) onyx layers (Zenz, 2014).

Во время извержения вследствие дегазации лавы теряют преобладающую часть собственной растворённой ранее воды, превращаясь в мелкопористые базальты и пемзы, характерные для верхних горизонтов эффузивов. Поэтому для образования агатов благоприятно излияние основных лав в какой-нибудь водный бассейн или на водоносные толщи осадочных пород, которые могут служить источником воды для заполнения газовых пузырей. Находящийся в пузыре флюид при высокой температуре лавы должен быть надкритическим и щелочным (о щёлочности подробнее см.: Кигай, Тагиров, 2010) и извлекать SiO₂ из окружающей остывающей твёрдой лавы, образуя золь кремнезёма. Эксперименты Ж. Дюкло (Duclaux, 1929) по ультрафильтрации золь через стенки коллодиевой пробирки (рис. 7) показали, что, если давление золь внутри колпачка превышает давление в окружающем растворе на величину максимального осмотического давления золь (которое для золь кремнезёма составляет около 0.1 МПа, то золь фильтруется через стенки колпачка наружу и коагулирует внутри него в гель, образующий облекающие слои на стенках. Если давление золь ниже указанного, гель осаждается только на дне колпачка. Эти экс-

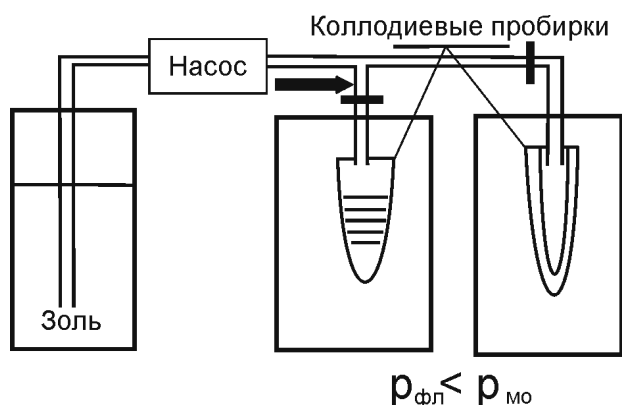


Рис. 7. Схема опытов ультрафильтрации золя через коллодиевые пробирки по (Duclaux, 1929).

$P_{\text{фл}}$ – давление раствора, создаваемого насосом, $P_{\text{мо}}$ – максимальное осмотическое давление данного золя (у золя $\text{SiO}_2 \sim 1 \text{ атм} \approx 0.1 \text{ МПа}$).

Fig. 7. Scheme of ultrafiltration of sol through collodion test tubes after (Duclaux, 1929).

$P_{\text{фл}}$ – pressure of a pump-produced solution, $P_{\text{мо}}$ – maximum osmotic pressure of a sol (0.1 MPa for SiO_2 sol).

перименты позволяют пролить свет на природу смены в агатах облекающих слоёв ониксовыми. Коллодиевые колпачки, использованные Ж. Дюкло, обладают порами размером 1–10 нм. Типичный размер коллоидных мицелл от 1 до 100 нм. Поры метаморфических пород в основном менее 100 нм (Овчинников и др., 1955). Сечения каналов в рыхлой квазикристаллической структуре силикатных расплавов и поры твёрдых вулканитов могут иметь такую же размерность. Поэтому причину отложения облекающих слоёв можно видеть в том, что, в отличие от ионно-молекулярного раствора дисперсионной среды, мицеллы золя, имеющие размер 1–100 нм, при фильтрации не могут коллективно протиснуться в такой же размерности или более узкие поры окружающего агатовые миндалины расплава или породы и слипаются, коагулируя в гель.

Если давление внутри полости миндалины не превышает давления в окружающей лаве или породе на величину максимального осмотического давления золя, то золь кремнезёма не может фильтроваться из миндалины наружу и будет флокулировать с образованием горизонтальных ониксовых слоёв на дне миндалин. Это могло происходить при общем надкритическом состоянии флюида в миндалинах. Но при образовании агатов в уже остывающих лавах, когда температуры породы и флюида ниже температур солидуса расплавов, отложение горизонтальных отстойников в агатах может быть также обусловлено гетерогенизацией флюида, как

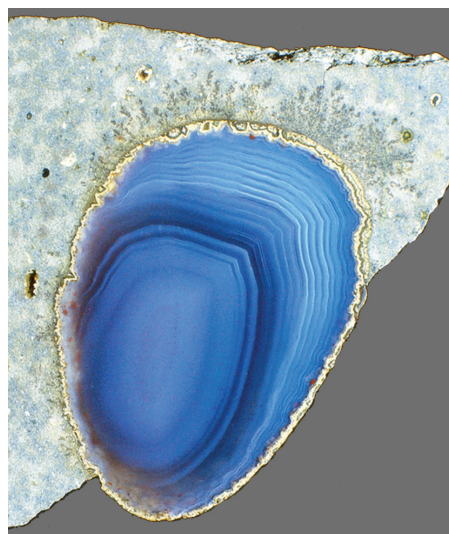


Рис. 8. Асимметричное строение облекающей слоистости в агатовой миндалине (8 см) из Идар-Оберштайна, Германия (Zenz, 2014).

Fig. 8. Asymmetric structure of concentric layering of agate amygdule (8 cm in size) from Idar-Oberstein, Germany (Zenz, 2014).

предполагал Р. Наккен (Nacken, 1917), или просто снижением давления флюида ниже требуемого для фильтрации. В обоих случаях периодическое повторение в агатах смены облекающих слоёв ониксовыми может быть связано с продолжением вулканизма, вызывающего периодический рост температуры и давления флюида внутри миндалин.

При наличии в миндалине начального ониксового пакета слоёв, формирование последующих облекающих слоёв может сопровождаться продолжением одновременного наращивания и горизонтальных слоёв, поскольку ониксовые пакеты сложены пористым свежим гелем, не препятствующим фильтрации флюида. При неравномерной проницаемости пор «стенок» миндалины концентрические слои могут отлагаться асимметрично (рис. 8), что подтверждается заметным сгущением над ней выдавленных из миндалины пузырьков флюида.

Условия образования моховых и мембранных трубчатых структур

Так называемые моховые структуры часто наблюдаются в агатах, сформированных при подводных морских излияниях лав, как это происходило, например, в Иджеванском месторождении в Армении (рис. 9). Схема образования таких структур показана на рисунке 10. Суть процесса достаточно проста. Если раствор внутри миндалины содержал

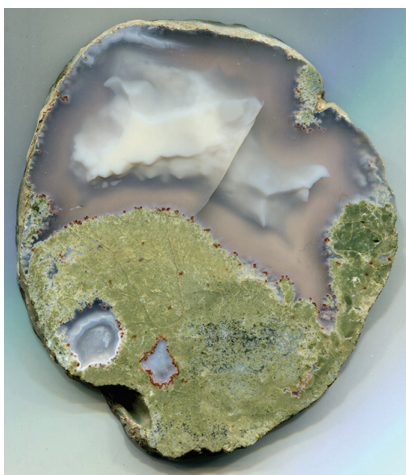


Рис. 9. Моховой агат с локализацией моховых структур в её нижней части.

Образец 10 см, Иджеванское месторождение, Армения. Колл. И. Кигая, дар Л. Лебедева.

Fig. 9. Moss agate with moss textures at the bottom of the amygdule.

Sample is 10 cm in size, Idzhevan deposit, Armenia. I. Kigai's collection, a gift of L. Lebedev.

некоторое количество растворённых солей, то после гетерогенизации при низком давлении на границе паровой фазы и жидкого раствора могла образоваться плёнка геля кремнезёма или иного вещества (например, оксида железа или марганца, селадонита). Тогда вода из паровой фазы должна была, по законам осмоса, просачиваться через полупроницаемую плёнку геля в зону рассола, повышая там давление. Под влиянием осмотического давления плёнка геля вследствие неравномерного поверхностного натяжения должна выпячиваться наружу и создавать трубчатые или древовидные мембранные структуры с пустыми каналами внутри. Такое происхождение моховых агатов ранее обсуждалось (Gergens, 1858; Liesegang, 1915) также и Ф.В. Чухровым (1955), который называл такие структуры мембранными. В англоязычной литературе у биофизиков они известны под именем *myeline forms*. Так образуются живописные моховые, трубчатые и плюмажные агаты на дне агатовых миндалин. Объёмно и красиво мембранные трубки представлены в агате из Бразилии (рис. 11). Такие трубки и моховики являются прямым доказательством участия коллоидов в образовании агатов. Рост моховиков вопреки силе тяжести обеспечивается осмосом, как и рост в живой природе растений благодаря созданному в них осмосом внутриклеточному давлению (тургору). Поэтому внешнее сходство агатовых моховиков с растениями вполне



Рис. 10. Схема осмотического образования мембранных трубок и моховых структур в агатах.

Fig. 10. Scheme of osmotic formation of membrane tubes and moss textures (myeline forms) of agate.

закономерно. Если после образования мембранных моховиков произойдет возврат флюида в надкритическое состояние или солевые концентрации во флюиде под гелевой плёнкой и над ней сравняются, то рост моховых агрегатов прекратится. Далее, в зависимости от внутреннего давления в миндалине, может продолжиться обычный рост концентрических или ониксовых слоёв. Пустые каналы в моховых агатах иногда заполняются позднее образованным опалом, тогда как опал стенок мембранных структур обычно образован крестоалитовым и/или тридимитовым опалом, например, в агатах Южного Урала и Казахстана (Юсупов, 1982).

Если в пузыри в лавах попала не морская, а пресная вода, моховые структуры не образуются, потому что у золь осмотическое давление низкое,



Рис. 11. Красные мембранные трубки в массе опала и амethystовая друза в центральной полости.

Образец 7.5 см, Бразилия (Zenz, 2014).

Fig. 11. Red membrane tubes in opal and amethyst druse in the central cavity.

Sample is 7.5 cm in size, Brazil (Zenz, 2014).

намного ниже, чем у солевых рассолов, и его не хватает для образования мембранных структур.

Проблема баланса кремнезёма в агатах

При излиянии базальтовой лавы в морской водоём из водоносных осадков поднимаются в лаву капли морской воды. При температуре лавы маленькие пузырьки будут сначала обладать давлением, намного превосходящим давление в потоке лавы, поэтому будут увеличиваться в размерах до тех пор, пока давление внутри пузырей не приблизится к давлению в лаве или будет лишь немного превосходить его. Приняв температуру лавы, флюид в пузыре будет, несомненно, надкритическим и щелочным (о щёлочности подробнее см.: Кига́й, Тагиров, 2010). Такой флюид способен растворить много SiO_2 из жидкой лавы и превратиться в насыщенный относительно мицелл золь кремнезёма. Пока внутреннее давление в пузыре превышает таковое окружающей лавы, дисперсионная среда золя будет фильтроваться через полупроницаемую оболочку пузырей, образуя облегающие слои геля.

При перекрытии остывающего агатоносного слоя лавы новым горячим слоем лавы, на нижележащий ранний слой будет сначала передано давление, которое сожмёт потерявшие часть раствора агатовые миндалины и может деформировать некоторые облегающие и онисовые слои в них (рис. 12; см. также рис. 5). Несколько запаздывающий прогрев поднимет температуру и давление в миндалинах, и процесс эксфильтрации возобновится. Сжатие миндалины под весом новых слоёв лавы и выдавливание флюида или геля заканчиваются, как только давления внутри и вне миндалины уравниваются, поэтому каналы выдавливания никогда не выходят за пределы миндалины.

Периодическое повторение указанных процессов в жидкой лаве приводит к тому, что после начального формирования золя дополнительного привноса кремнезёма в миндалины вообще не требуется, поскольку объём миндалины будет постоянно уменьшаться пропорционально убыванию растворителя.

После кристаллизации вулканитов, вмещающих агатовые секреты, объём миндалины уменьшаться не сможет, поэтому потеря растворителя путём эксфильтрации приводит к формированию в миндалине остаточных друзовых пустот. Кремнезём и другие вещества для замещения агатов и заполнения образуемых друзовых полостей позд-



Рис. 12. Агат с концентрическими слоями, смятыми при сжатии миндалины.

Образец 6 см, Ботсвана (Zenz, 2014).

Fig. 12. Agate with concentric layers crumpled due to amygdule contraction.

Sample is 6 cm in size, Botswana (Zenz, 2014).

ними минералами могли поставляться растворами, нагретыми вулканическим теплом и производившими гидротермальные изменения вулканитов. Эти поздние растворы могли быть целиком или частично ионно-молекулярными, а не коллоидными.

Механизм формирования агатов в литофизах кислых пород

Существенно отличающийся от агатов в базальтах механизм образования имеют агаты, приуроченные к округлым силикатным литофизам (так называемым «громовым яйцам») кислых пород (риолитов, дацитов, игнимбритов). Литофизы представляют собой сферические образования с массивной концентрически-зональной текстурой, росшие в риолитовых витрофирах и спекшихся туфах и сложенные микро- и мелкокристаллическими кристобалитом, тридимитом и санидином (Richthofen, 1860; Iddings, 1887; Годовиков и др., 1987; Breitenkreuz, 2013). Внутри литофиз имеется агатовое заполнение различной формы. Отсутствие типичных для основных лав агатовых миндалины в кислых вулканитах, несомненно, связано с высокой вязкостью кислых расплавов, препятствовавших проникновению в лавы газовых пузырей из подстилавших водоносных пород. Собственные летучие, не растворённые в кислой магме, в основном улетучивались из верхних горизонтов лав в атмосферу при извержении, образуя мелкопористые пемзы.

Первое объяснение генезиса пустот в агатовых литофизах принадлежит Ф. Рихтгофену (Richt-hofen, 1860), который и ввёл термин «литофизы» в обращение (относя его, правда, только к самим полостям, а не к конкрециям в целом, как принято ныне). Он связывал их образование с расширением газа, выделявшегося при кристаллизации сфероидов. Действительно, в водосодержащей кислой магме при кристаллизации стекла конкреций с образованием безводных минералов неизбежно должна освобождаться вода.

Для расшифровки генезиса агатов в кислых вулканитах важно знать, что агаты в них образуются только внутри литофиз и никогда не встречаются непосредственно в основной массе вулканитов (вне литофиз) или в первичных сферолитах, что говорит о кристаллизации литофиз как главном источнике воды для формирования агатов (в полном соответствии с гипотезой Ф. Рихтгофена). Отсутствие газовых пузырей вне литофиз наводит на мысль, что затравкой для формирования литофиз в кислых лавах послужили именно пузырьки газов, которые не смогли выбраться из вязкой лавы и создали вокруг себя подобие гелевого облака из аморфного стекла. Пузырьков было много, и поэтому литофизы в лавах образуют иногда довольно плотные группы (рис. 13), а иногда объединяются в сложные многопочечные агрегаты. Внутреннее строение таких агрегатов не соответствует особенностям структур, возникающих при помехе друг другу растущих соседних твёрдых сферолитов или оолитов и не обнаруживает пластических деформаций, возникающих при столкновении мягких гелевых почек (ср.: Кигай, 1974).

Возникает предположение об исходном стеклообразном состоянии конкреций и образовании сложных ансамблей конкреций не после затвердевания индивидуальных конкреций, а непосредственно в процессе начального отвердевания отдельных участков лавы или туфа. Процесс остеклования, вероятно, происходил без существенного нарушения флюидальной структуры лавы или слоистости туфа. Без этого невозможно объяснить сохранение в некоторых литофизах теневой флюидальности вмещающих лав и туфов (рис. 14), описанной ранее на примере австралийского месторождения (Bryan, 1954).

В образовании полостей в литофизах могли также принимать участие контракция при остывании (с образованием концентрических полостей отслаивания и радиальных трещин) и растворение,

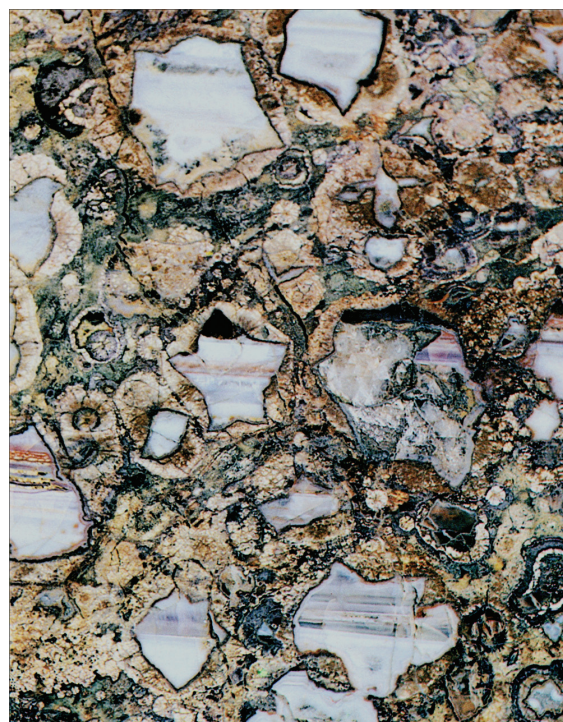


Рис. 13. Фельзофир с обильными мелкими литофизами, заполненным ониксовым агатом.

Образец 16 × 10 см, верховья р. Ужбиракчан, Якутия. Колл. Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

Fig. 13. Vitrophyre with abundant small lithophysae and onyx layers.

Sample is 16 × 10 cm in size, the upper reaches of the Uzhbirakchan River, Yakutia, Russia. Collection of Fersman Mineralogical Museum, Moscow.

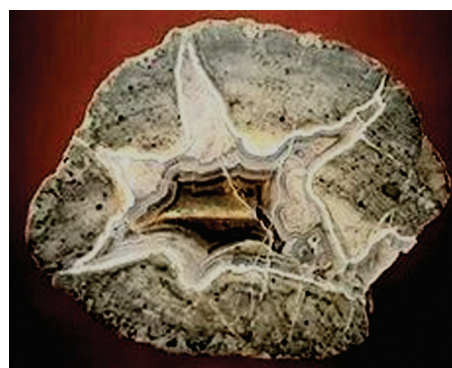


Рис. 14. Литофиза с теневой флюидальностью и некоторым её выгибанием над газовым пузырьком агата.

Образец 10 см, Тарбалджей, Забайкалье. Колл. Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, фото А. Евсеева.

Fig. 14. Lithophysa with shadow flow layering and some arching above the agate core.

Sample is 10 cm in size, Tarbal'dzhey area, Transbaikalia, Russia. Collection of Fersman Mineralogical Museum, Moscow, photo by A. Evseev.

без которого невозможно представить образование некоторых литофиз с агатовыми полостями, занимающими более 80 % их объёма при сохранении целостности периферических слоёв (рис. 15). Растворявшийся материал литофиз мог использоваться прямо на месте при формировании агатового заполнения литофизы.

На рисунке 16 в образце из района Хапчеранги (в Забайкалье) можно видеть взорванную флюидом литофизу с ониксовым отстойником и лавовую флюидалность, поперечную слоистости оникса. Поскольку риолиты нижнемеловой ақуинской свиты в бассейне р. Онон, из которых был взят образец, складчатостью не затронуты, единственно возможное объяснение резко различающейся ориентировки оникса и флюидалности в этом образце – это формирование литофизы и оникса в риолитовом расплаве подводящего канала с последующим излиянием лавы на земную поверхность, где в текущей лаве образовалась флюидалность (которая для субвулканических интрузий не характерна). Так, описаны сферические конкреции в дацитах из вертикального цилиндрического канала в экструзивном куполе горы Таром в Северо-Западном Иране (Хосейни, Русинов, 1999). Отложение агатового вещества в литофизах происходило с образованием облегающих слоёв и относительно реже – моховых структур (см. рис. 15), горизонтальных ониксовых отстойников с изменением их наклона и даже типичных каналов выдавливания. Все эти признаки указывают на формирование агатов литофиз непосредственно в ходе вулканического процесса.

Ещё к вопросу о синхронности агатов с вмещающими вулканитами

Время заполнения агатовых миндалин могло быть довольно длительным, как и застывание лав. Хотя твёрдые корки на лавовых потоках образуются быстро (в течение нескольких часов), сами лавовые потоки остывают очень медленно. По Р. Дэйли (Daly, 1933), лавовый поток с первоначальной температурой 1100 °С охлаждается до 750 °С при мощности потока 1 м за 12 дней, 10 м – за 3 года и 100 м – за 30 лет. Разумеется, при излиянии в море скорость охлаждения лав значительно возрастает.

Из приведённых нами данных следует, что мезозойские агаты Бразилии и Забайкалья начинали формироваться относительно синхронно с вмещающими их вулканитами. В связи с этим мож-

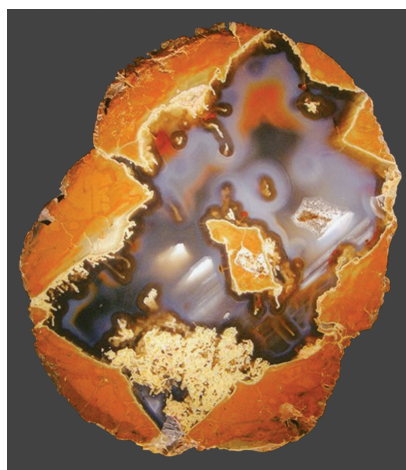


Рис. 15. Агат с моховиком, ониксом, трубками и псевдоморфным кальцитом во взорванной флюидом литофизе с большим объёмом заполнения.

Образец 9 см, Орегон, США (Zenz, 2014).

Fig. 15. Agate with moss texture, onyx, tubes, and pseudomorphic calcite in a blown lithophysa.

Sample is 9 cm in size, Oregon, USA (Zenz, 2014).



Рис. 16. Взорванная флюидом литофиза с ониксовым отстойником и почти поперечная к нему флюидалность риолита, свидетельствующие об образовании отстойника до излияния лавы на поверхность.

Образец 16 см, район Хапчеранги, Забайкалье. Колл. И. Кига́й, дар Р. Константинова.

Fig. 16. Lithophysa (blown up by fluid) with onyx layer and nearly perpendicular flow layering of rhyolite evident of formation of onyx layer prior to lava effusion.

Sample is 16 cm in size, Khapcheranga district, Transbaikalia. I. Kigai's collection, a gift of R. Konstantinov.

но оспорить выводы некоторых исследователей (Осташенко, Рожкова, 1987; Спиридонов и др., 2000, 2001; Мохон, 2014; и др.) о том, что агаты значительно (от нескольких миллионов до сотен миллионов лет) моложе вмещающих их вулканитов. Дело в том, что ранние минеральные образования агатов, представленные различными минералами кремнезёма, не содержат достаточного количества примесей, используемых при датировании (K-Ar, Rb-Sr, U-Pb, Sm-Nd и др. методами), и поэтому их возраст пока не определялся. С помощью K-Ar и Rb-Sr датирования определялся в основном возраст таких поздних минералов, как морденит, апофиллит и кальцит (Осташенко, Рожкова, 1987; Спиридонов и др., 2000). Но эти поздние минералы могли быть продуктами процессов, намного оторванных во времени от периода первичного заполнения агатовых миндалинов.

Наличие в агатах таких минералов, как фаялит, гранат и топаз (Iddings, 1885; Cross, 1886), и описанная выше зависимость ориентировки миндалинов от флюидалности лав и структуры каналов выдавливания в агатах никоим образом не согласуются с предположением Э.М. Спиридонова с соавторами (2001) о формировании всех агатов на многие миллионы лет позднее вмещающих агаты вулканитов и в условиях низкоградного метаморфизма погружения цеолитовой фации.

Агатовые залежи обычно пространственно тяготеют к стратовулканам (Юсупов, 1982; Юргенсон, 1995), но непосредственно в них не встречаются, поскольку для формирования агатов благоприятны только нижние слои вулканических излияний, ложившиеся на водоносные осадочные породы континента или на морские осадки. А то, что агаты находят преимущественно в более древних вулканитах, чем неогеновые и четвертичные, можно объяснить тем, что эрозией вскрыты их агатоносные нижние горизонты, недоступные наблюдению в молодых вулканических толщах. Во всяком случае, в районе чёрных курильщиков на склоне Срединно-Атлантического хребта (26° с.ш.) установлено формирование современных агатов с халцедоном и моховыми структурами, сложенными гидроксидами железа (Hopkinson et al., 1998).

Учитывая приведённые нами данные, можно полагать, что возрастное отставание датированных некоторыми геологами минералов агатов от возраста вмещающих их вулканитов относится не к на-

чалу формирования агатов, а к поздним периодам или ко времени завершения длительной истории их минерализации.

Агаты в осадочных породах

В известняковых осадочных толщах агаты формируются путём мобилизации рассеянного в породах кремнезёма поровыми водами и отложения его в карстовых полостях. Таковы агаты в подмосковных известняках Голутвина и Старой Ситни карбонического возраста. Они также низкотемпературные, и в них никогда не встречаются и моховые агаты (продукты гетерогенизации солевого флюида), и каналы выдавливания, которые могли бы указывать на периодическое повышение давления в миндалинах. Но имеются концентрические облекающие опал-халцедоновые оторочки, что можно связывать с полным заполнением карстовых полостей низкотемпературным зоем кремнезёма, который коагулировал на стенках полостей (рис. 17). При этом давление для фильтрации раствора из полости в окружающую породу, необходимое для коагуляции, могло обеспечиваться гидростатическим давлением колонны грунтовых вод высотой немногим более 100 м.



Рис. 17. Агат из известняков Голутвина в Подмосковье. Образец 15 см. Колл. Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, фото А. Евсеева.

Fig. 17. Agate from limestones of Golutvin area, Moscow region, Russia.

Sample is 15 cm in size, collection of Fersman Mineralogical Museum, photo by A. Evseev.

Заключение

Образование первичного заполнения миндалинов агатов связано с ритмической коагуляцией золя кремнезёма в различных полостях, которые были газовыми пузырями в лавах и в твёрдых вулканах или карстовыми пустотами в известняках. Агаты формируются в широком интервале температур, начиная от превышающих 1100 °С до температур в несколько десятков градусов, но при сравнительно низких давлениях (от десятых до десятков МПа). Формирование их, включая поздние друзовые и псевдоморфные минералы, может растягиваться на миллионы лет.

При анализе структурных и генетических особенностей агатов были весьма полезны опубликованные монографии (Годовиков и др., 1987; Zenz, 2009, 2014), в которых приведены материалы по агатам и литофизам практически всех агатоносных стран мира, иллюстрированные тысячами превосходных фотографий; некоторые из этих фото использованы в данной статье.

Благодарности. За образцы агатов, подаренные мне в разное время и оказавшиеся очень полезными, я благодарен Л.М. Лебедеву, Р.М. Константинову, А.Д. Хотееву, В.В. Бакшуту и С.А. Левину.

Литература

- Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. (1987) Агаты. М.: Недра, 368 с.
- Григорьев Д.П. (1953) О генезисе натёчных, или метаколлоидных, колломорфных агрегатов минералов. *Записки ВМО*, **92**(1), 7–21.
- Григорьев Д.П. (1961) Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 284 с.
- Дымков Ю.М. (1960) Признаки кристаллизационного роста выделений настурана. *Записки ВМО*, **99**(6), 652–662.
- Дымков Ю.М. (1966) Вопросы генезиса сфероцитов настурана. *Атомная энергия*, **20**(3), 256–263.
- Жабин А.Г. (1979) Онтогенез минералов. Агрегаты. М.: Наука, 276 с.
- Кига́й И.Н. (1974) О роли коллоидов в гидротермальном рудообразовании. *Проблемы эндогенного рудообразования*. М.: Наука, 32–67.
- Кига́й И.Н. (2016) О генезисе агатов. Материалы *Международной науч. конфер., посвящённой 300-летию Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН*. М., 74–75.
- Кига́й И.Н., Тагиров Б.Р. (2010) Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов. *Петрология*, **18**(3), 270–281.
- Лебедев Л.М. (1965) Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 311 с.
- Леонов А.В., Чекалова К.А. (1972) Некоторые особенности геологии и минералогии агатов Кетменского хребта. *Изв. АН Каз. ССР. Сер. геол.*, (1), 83–85.
- Малеев М.Н. (2016) Самоорганизация глобулярных структур минералов – неотокита, гётита, гематита, опала и гиалита. Материалы *Международной науч. конфер., посвящённой 300-летию Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН*. М., 106–108.
- Набоко С.И., Сильниченко В.Г. (1957) Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головинна на острове Кунашир. *Геохимия*, (3), 253–256.
- Овчинников Л.Н., Шур А.С., Елькина Н.Т. (1955) Некоторые результаты исследования ультра- и микропористости горных пород. *Труды Горно-геологич. института УФАН СССР, Минерал. сборник*, **26**(3), 198–210.
- Осташенко Б.А., Рожкова В.В. (1987) Генезис агатовых секрций в базальтах Тимана. *Минералогенезис и рост кристаллов*. Труды Института геологии Коми филиала АН СССР, **59**(16). Сыктывкар, 36–44.
- Пилипенко П.П. (1934) К вопросу о генезисе агатов. *Бюлл. МОИП, отд. геологии*. XII(2), 279–299.
- Плюснина И.И. (1983) Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезёма в земной коре. М.: Изд-во МГУ, 226 с.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Степанов В.К., Анастасенко Г.Ф., Кулагов Э.А., Люлько В.А., Середа Е.В. (2000) Метавулканиты пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: Изд. МГУ, 212 с.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Фролова Ю.В. (2001) Когда и как пузыристые лавы превращаются в мандельштейны, в том числе агатоносные. *Палеовулканология, вулканогенно-осадочный литогенез, гидротермальный метаморфизм и рудообразование докембрия*. Петрозаводск, 123–124.
- Степанов В.И. (1959) О замещении топаза опалом. *Записки ВМО*, **88**(4), 476–481.
- Степанов В. И. (1970) О происхождении так называемых «колломорфных» агрегатов минералов. *Онтогенетические методы изучения минералов*. М.: Наука, 198–206.
- Хосейни В.М., Русинов В.Л. (1999) Жидкостная несмешимость в дацитовых лавах гор Таром (северо-западный Иран). Докл. РАН, **366**(1), 107–110.
- Чухров Ф.В. (1955) Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 672 с.
- Юргенсон Г.А. (1995) Забайкальско-монгольская агатоносная провинция. *Месторождения Забайкалья*. Чита–М., Книга 2, 240–244.
- Юсупов С.Ш. (1982) Термобарические условия образования агатовых месторождений Урала и Казахстана. *Вопросы геологии, геохимии и генезиса месторождений полезных ископаемых Южного Урала*. Уфа, 92–99.

- Alexander G.B., Heston W.M. & Iler R.K.** (1954) The solubility of amorphous silica in water. *Journ. Phys. Chem.* **58**(6), 453–455.
- Becker S.P., Fall A. & Bodnar R.J.** (2008) Synthetic fluid inclusions. XVII.1 PVTX properties of high salinity H₂O–NaCl solutions (>30 wt % NaCl): Application to fluid Inclusions that homogenize by halite disappearance from porphyry copper and other hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, **103**, 539–554.
- Breitbart Chr.** (2013) Spherulites and lithophisae – 200 years of investigation on high-temperature crystallization domains in silica-rich volcanic rocks. *Bull. Volcanol.*, **75**, 705–720.
- Bryan W.H.** (1954) Spherulites and allied structures, part II–V. The spheruloids of Binna Bura. *Proc. Roy. Soc. Queensl., Australia*, **65**, 51–69.
- Cross C.W.** (1886) On the occurrence of topaz and garnet in lithophisae of rhyolite. *Amer. J. Sci.*, **31**, 432–438.
- Daly R.A.** (1933) Igneous rocks and the depths of the Earth. N.Y.: McGraw Hill., 63 p.
- Duclaux Ja.** (1929) Les Colloïdes. Paris: Gauthier-Villars., 264 p.
- Eckert J., Gourdon O., Jacob D.E., Meral C., Monteiro P.J.M., Vogel S.C., Wirth R. & Wenk H.-R.** (2015) Ordering of water in opals with different microstructures. *Eur. J. Mineral.*, **27**(2), 203–213.
- Freyberg B.** (1927) Observaciones geológicas en la región de las ágatas de la Sierra Geral. *Boletín Acad. Nac. Cien. Córdoba. Argentina* (XXX), 129–170.
- Gergens D.** (1858) Über die Konferven-artigen Bildungen im manchen Chalzedon-Kugeln. *Neues Jb. Min. etc.*, 801–807.
- Hartmann L.A., Medeiros J.T.N., Baggio S.B., Antunes L.M.** (2015) Controls on prolate and oblate geometries in the Veia Alta basalt flow, largest world producer of amethyst, Parana volcanic province, Brazil. *Ore Geology Reviews*, **66**, 243–251.
- Heddl M.F.** (1901) The mineralogy of Scotland. Edinburgh: D. Douglas, **1**, 58–84.
- Hopkinson L., Roberts S., Herrington R., Wilkinson J.** (1998) Selforganization of submarine hydrothermal siliceous deposits: Evidence from the TAG hydrothermal mound, 26° N Mid-Atlantic Ridge. *Geology*, **26**(4), 347–350.
- Iddings J.P.** (1885) On the occurrence of fayalite in the lithophyses of obsidian and rhyolite in the Yellowstone National Park. *Amer. J. Sci.*, **30**, 175–180.
- Iddings J.P.** (1887) The nature and origin of lithophisae and the lamination in acid lavas. *Amer. J. Sci.*, **33**, 36–45.
- Iler R.** (1979) The Chemistry of Silica. 2-nd ed. N-Y etc.: Wiley Interscience, 866 p.
- Kastner M., Keene J., Gieskes J.** (1977) Diagenesis of siliceous oozes – I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformations – an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1041–1059.
- Krauskopf K.B.** (1956) Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**(1/2), 1–26.
- Lange V.P., Blankenburg H.-J., Schrön W.** (1984) Rasterelectronmikroskopische Untersuchungen an Vulkantachaten. *Zeitschr. geol. Wiss.*, **42**(6), 669–683.
- Liesegang R.** (1915) Die Achate. Dresden & Leipzig: Steinkopff., 118 p.
- Lynne B.Y. & Campbell K.A.** (2003) Diagenetic transformations (opal-A to quartz) of low- and mid-temperature microbial textures in siliceous hot-spring deposits, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Can. J. Earth Sci.*, **40**, 1679–1696.
- Moxon T., Rios S.** (2004) Moganite and water content as a function of age in agate: an XRD and thermogravimetric study. *Europ. J. Mineralogy*, **16**, 269–278.
- Moxon T.** (2014) Agate and age. In: *J. Zenz. Agates*. Lauenstein, Germany: BODE, 85–87.
- Nacken R.** (1917) Über die hydrothermale Entstehung der Achatmandeln im Gestein. *Naturwissenschaften*, **5**, 269–274, 292–296.
- Richthofen F.** (1860) Studien aus den ungarisch-siebenbürgischen Trachitgebirgen. *Jahrb. K. K. Geol. Reichsanstalt.*, **11**, 180–182.
- Shaub B.M.** (1955) Notes on the origin of some agates and their bearing on a stylolite seam in petrified wood. *Amer. J. Sci.*, **253**(2), 117–120.
- Sourirajan S. & Kennedy G.C.** (1962) The system H₂O–NaCl at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, **260**(1), 115–141.
- Zenz J.** (2009) Agates II. Haltern, Germany: BODE, 656 p.
- Zenz J.** (2014) Agates. Lauenstein, Germany: BODE, 656 p.

References

- Godovikov A.A., Ripinen O.I., Motorin S.G.** (1987) [Agates]. Moscow, Nedra, 368 p. (in Russian)
- Grigor'ev D.P.** (1953) [On genesis of sinter-like, or metacolloidal, colloform aggregates of minerals]. *Zapiski VMO*, (1), 7–21. (in Russian)
- Grigor'ev D.P.** (1961) [Ontogeny of minerals]. L'vov, Izdat. L'vovsk. Universiteta, 284 p. (in Russian).
- Dymkov Yu.M.** (1960) [Indications of crystallizational growth of pitchblende aggregates]. *Zapiski VMO*, (6), 652–662. (in Russian)
- Dymkov Yu.M.** (1966) [Problems of pitchblende spherulites' genesis]. *Atomnaya energiya*, **20**(3), 256–263. (in Russian)
- Zhabin A.G.** (1979) [Ontogeny of minerals. Aggregates]. Moscow, Nauka, 276 p. (in Russian)
- Kigai I.N.** (1974) [On involvement of colloids into hydrothermal ore formation]. *Problemy endogennogo rudobrazovaniya*, Moscow, Nauka, 32–67 (in Russian).

- Kigai I.N.** (2016) [On agate genesis]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 300-letiyu Mineralogicheskogo museya imeny A. Fersmana RAN*. Moscow, 74–75. (in Russian)
- Kigai I.N., Tagirov B.R.** (2010) Evolution of acidity of hydrothermal fluids related to hydrolysis of chlorides. *Petrology*, 2010, **18**(3), 252–262. (in Russian)
- Lebedev L.M.** (1965) [Metacolloids in endogenous ore deposits]. Moscow, Nauka, 311 p. (in Russian)
- Leonov A.V., Chekalova K.A.** (1972) [Some features of geology and mineralogy of agates of Ketmen'ridge]. *Izvestiya Akademii Nauk Kaz. SSR. Ser. geol.*, (1), 83–85. (in Russian)
- Maleev M.N.** (2016) [Selforganization of mineral globular structures of neotocite, goetite, hematite, opal and hyalithe]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 300-letiyu Mineralogicheskogo museya im. Fersmana RAN*. M., 106–108. (in Russian)
- Naboko S.I., Sil'nichenko V.G.** (1957) [Silica gel formation at solfataras of Golovnin volcano, Kunashir island, Russia]. *Geokhimiya*, (3), 253–256. (in Russian)
- Ovchinnikov L.N., Shur A.S., El'kina N.T.** (1955) [Some results of investigating ultra- and microporosity of rocks]. *Trudy Gorno-Geologicheskogo Instituta UFAN SSSR, Mineral. Sbornik*, **26**(3), 198–210. (in Russian)
- Ostashchenko B.A., Rozhkova V.V.** (1987) [Genesis of agate secretions in basalts of Timan]. *Mineragenesis i rost krystallov. Trudy Instituta geologii Komi filiala AN SSSR*, **59**(16), 36–44. (in Russian)
- Pilipenko P.P.** (1934) [Contribution to a problem of agate genesis]. *Bulleten' MOIP, otd. geologii*. XII (2), 279–299. (in Russian)
- Plyusnina I.I.** (1983) [Metamorphic reactions of low-temperature silica in the Earth's crust]. Moscow: Nauka, 226 p. (in Russian)
- Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Stepanov V.K., Anastasenko G.F., Kulagov E.A., Lyul'ko V.A., Sereda E.V.** (2000) [Metavolcanics of prehnite-pumpellyite and zeolite facies of trapp formations of Noril'sk district, Siberian platform, Russia]. Moscow: Izdatel'stvo MGU, 212 p. (in Russian)
- Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Frolova Yu.V.** (2001) [When and how the vesicular lavas are transformed into mandelstones, agate-bearing ones included]. *Paleovulcanologiya, vulcanogenno-ocadochnyi litogenez, gidrotermal'nyi metamorfizm i rudoobrazovanie dokembriya*. Petrozavodsk, 123–124. (in Russian)
- Stepanov V.I.** (1959) [On topaz replacement by opal]. *Zapiski VMO*, **88**(4), 476–481. (in Russian)
- Stepanov V.I.** (1970) [On genesis of so-called «colloform» mineral aggregates]. *Ontogenic methods of mineral studies*. Moscow: Nauka, 198–206. (in Russian)
- Khoseyni V.M., Rusinov V.L.** (1999) [Liquid immiscibility in dacitic lavas of Tarom mountains, the north-west Iran]. *Doklady RAN*, **366**(1), 107–110. (in Russian)
- Chukhrov F.V.** (1955) [Colloids in the Earth's crust]. Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 672 p. (in Russian)
- Yurgenson G.A.** (1995) [Transbaikali-Mongolian agate-bearing province]. *Mestorozhdeniya Zabaykalia*. Chita-Moscow, **2**, 240–244. (in Russian)
- Yusupov S. Sh.** (1982) [Thermobaric formation environments of agate deposits of the Urals and Kazakhstan]. *Voprosy geologii, geokhimii i genezisa mestorozhdeniy poleznykh iskopaemykh Yuzhnogo Urala*. Ufa, 92–99. (in Russian)

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.