

УДК 550.4.02

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОНЦЕНТРИЧЕСКИ-ПОЛОСЧАТЫХ АГАТОВ В БАЗАЛЬТАХ: ГИПОТЕЗЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ

© 2025 г. В. А. Алексеев^{а, *}, Д. В. Корост^{б, **}, Н. В. Степанов^с, А. В. Мохов^а, И. Н. Громяк^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Россия

^сМосковский автомобильно-дорожный государственный технический университет,
Ленинградский проспект, 64, Москва, 125319 Россия

*e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru

**dkorost@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 13.11.2024 г.

На основании литературных данных суммированы основные свойства агатов и условия их образования, а также выполнен критический анализ гипотез образования агатов. Наиболее адекватной оказалась гипотеза послойного осаждения и раскристаллизации кремнезема, извлеченного из вмещающей породы (в частности, базальта). Однако остались трудности в объяснении перемещения SiO_2 от вмещающего базальта к агатовым полостям, причин осаждения SiO_2 , роли фазовых превращений и механизма образования полосчатости. Для прояснения этих вопросов выполнены эксперименты по растворению образцов базальта в воде в течение 4 мес. при 300 °С. Образование кремнезема было заметным лишь в опытах, где образец базальта был погружен в воду наполовину. В частности, в порах и на поверхности образца выше уровня воды отложился аморфный кремнезем (опал-А), который образовал агатоподобные слоистые текстуры и местами заместился халцедоном. Результаты экспериментов объясняются в рамках дистилляционной гипотезы, которая может быть пригодной и для образования агатов. Гипотеза совмещает возможности переноса SiO_2 в области низких концентраций и осаждения SiO_2 в области высоких концентраций, а также объясняет полосчатость агата колебанием баланса поставки и потребления растворенного кремнезема в реакциях осаждения и фазовых превращений.

Ключевые слова: образование агатов, механизмы, гипотезы, дистилляция, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752525030069, **EDN:** FXSWWW

ВВЕДЕНИЕ

Краткий обзор природных исследований

Агатом обычно называют полосчатую разновидность халцедона, который является тонковолокнистой разновидностью тригонального кварца. Крупнокристаллический кварц характерен для центральных частей агатов. Сотни исследований свойств агатов и условий их образования суммированы в обзорах (Годовиков и др., 1987; Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova,

2020 и др.). Волокна халцедона в агатах вытянуты перпендикулярно тригональной оси (оптическое удлинение отрицательное) и сдвойникованы по бразильскому закону таким образом, что образовавшиеся дислокации вызывают скручивание волокон по механизму спирального роста (Heaney, 1993; Lu Taijing, Sunagawa, 1994). Халцедон содержит 1–2 % воды в молекулярной и гидроксильной форме. Молекулярная вода находится во флюидных включениях и в открытых порах, гидроксильная вода кон-

центрируется вдоль границ зерен и на дефектных участках (Gliozzo, 2019). Вместе с халцедоном в агатах иногда присутствует кварцин, т.е. тонковолокнистый кварц с положительным удлинением волокон, а также моноклинный могоанит (в тесном срастании с халцедоном или кварцином), структура которого представляет собой чередование слоев правостороннего и левостороннего тригонального кварца. В агатах встречаются также примеси некристаллического опала-А (близкий аналог аморфного кремнезема) и микрокристаллического опала-С (Götze et al., 2020), структура которого представляет собой неупорядоченное чередование кристобалитовых и тридимитовых слоев (Graetsch et al., 1994). Все перечисленные выше минералы кремнезема образуют следующий ряд увеличения стабильности: опал-А → опал-С → халцедон (кварцин) → кварц. В этом ряду растворимости минералов уменьшаются (рис. 1). В частности, халцедон имеет несколько более высокую растворимость, чем кварц с той же структурой, вследствие малого размера кристаллов, высокой концентрации дефектов и срастания с метастабильным могоанитом (Gíslason et al., 1993). Старение агатов с увеличением времени их существования (1–1000 млн лет) выражается в уменьшении содержания метастабильных модификаций кремнезема, воды и в увеличении размера кристаллитов (Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova, 2020). Похожие процессы иногда фиксируются и в пределах одного агата (Zhang et al., 2020).

Полосы в агатах обычно расположены субпараллельно стенкам полостей, но иногда горизонтально (уругвайский тип). Белые полосы более плотные (микрозернистый кварц), серые или голубые более пористые (халцедон). Голубой цвет вызван рассеиванием света на микрочастицах (эффект Тиндаля). Желтый или красный цвет полос агатов обычно связан с присутствием микровключений гетита или гематита (Zhang et al., 2020). Эти минералы, а также кальцит, цеолиты и др. могут присутствовать в агатах и в виде более крупных включений.

Изометричная или волокнистая форма кристаллов кварца в агатах задается формой зародышей, которая зависит от pH и скорости полимеризации кремнезема (Schaefer, 1989). Тонковолокнистый халцедон в полосах агатов представлен односторонне развитыми сферолитами с точками зарождения, расположенными ближе к стенкам полостей. Это указывает на последовательность заполнения полостей кремнеземом от стенок к центру (Кантор, 1997). В литературе широко обсуждались три возможных способа образования сферолитов халцедона: 1) из кремнеземного геля под действием поверхностного натяжения (Бетехтин, 1950; Чухров, 1955; Chukhrov,

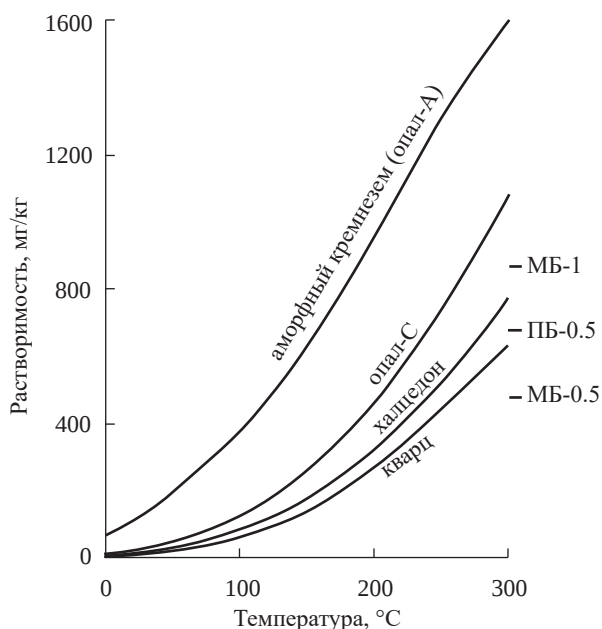


Рис. 1. Растворимости фаз кремнезема в воде при давлении насыщенного водяного пара для разных температур (Plyasunov, 2012; Fournier, 1977). Справа показаны концентрации растворенного кремнезема в опытах, выполненных в данной работе при 300 °C.

1966); 2) совместный рост множества кристаллов из одного центра (геометрический отбор) (Барсанов, Яковлева, 1982; Годовиков и др., 1987; Григорьев, 1961; Степанов, 1970) и 3) расщепление кристалла с образованием сферокристалла (Малеев, 1971; Спиридонов, 2019). Наличие индукционных поверхностей совместного роста сферолитов халцедона с монокристаллами других минералов, постоянная толщина волокон халцедона в пределах сферолита и некоторые другие особенности свидетельствуют в пользу механизма расщепления под действием примесей и ПАВ (Малеев, 1971; Спиридонов, 2019). В качестве такой примеси могут выступать промежуточные модификации кремнезема, в частности, могоанит, который является характерной примесью именно для халцедона (Gíslason et al., 1993).

Винтовое скручивание кристаллической решетки халцедона вокруг продольной оси его волокна может объясняться присутствием в халцедоне гидроксильной воды (Frondel, 1982), которая теряется при увеличении температуры выше 250 °C и ограничивает таким образом существование халцедона невысокими температурами (Schmidt et al., 2013). В качестве альтернативной причины скручивания предложено (Wang, Merino, 1990) изоморфное замещение $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$, типичное для халцедона агатов (Heaney, Davis, 1995). Однако эта гипотеза не объясняет, почему не скручены многие кристаллы дымчатого кварца с повышенным содержанием Al (Heaney, 1993).

Макроскопические слои агатов состоят из микроскопических слоев (до 1000 на 1 мм), которые различаются фазами SiO_2 , их размером и формой, пористостью, распределением включений минералов, типом и концентрацией точечных дефектов (French et al., 2013; Götze et al., 2020). Отдельные волокна халцедона, наблюдаемые в оптическом микроскопе, при наблюдении в электронном микроскопе состоят из волокон гораздо меньшего размера (Lu Taijing, Sunagawa, 1994).

Кроме полосчатости, в агатах иногда встречаются и другие текстуры, которые, однако, не являются предметом настоящего исследования. “Каналы инфильтрации” — это места, где полосы отсутствуют. При приближении к ним полосы утончаются и выклиниваются. Интерпретация их неоднозначная: то ли это действительно каналы, по которым внутрь поступал кремнезем (Walger et al., 2009), то ли наоборот, он выдавливался наружу в пластическом (гелевом) состоянии (Kigai, 2019). “Сталактиты” и “псевдосталактиты” похожи на обычные сталактиты в пещерах, но иногда отклоняются от вертикали (Годовиков и др., 1987; Кантор, 2006). В последнем случае субстратом для их отложения могли послужить нитевидные колонии микробов или грибов. “Моховой (плюмажный, перьевой) агат” — это древовидные и перьевидные текстуры, сложенные хлоритом, оксидами Mn, Fe и другими минералами. Их образование обычно связывают с действием осмоса и мембранных трубок (Годовиков и др., 1987).

Агаты присутствуют в вулканогенных породах кислого, среднего и основного состава, в гидротермальных жилах и в осадочных породах, но больше всего их в андезитах и базальтах (Годовиков и др., 1987; Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova, 2020). В последнем случае, который здесь рассматривается, благоприятны для образования агатов миндалекаменная или пористая текстура, обилие стекла или рыхлого цемента, гидротермальные изменения, трещины и тектонические нарушения (Методические..., 1976). Анализ опубликованных изотопных данных, результатов изучения флюидных включений и точечных дефектов позволил определить вероятный температурный интервал образования агатов (25–230 °C), а также факт смещения глубинных и поверхностных вод при образовании агатов (Götze et al., 2020).

Данные о низких температурах образования агатов подтверждаются их парагенезисом с минералами (селадонитом, карбонатами, цеолитом), типичными для цеолитовой фации ретроградного метаморфизма, который протекал, как правило, значительно позже образования самих вулканитов (Киевленко, 1980; Спиридонов, 2000; Спиридонов и др., 2014). При более высокотемпературном

метаморфизме (в условиях пренит-пумпеллитовой фации) агаты, вероятно, превращались в яшмы (Спиридонов и др., 2014).

Некоторые исследователи допускают, что агаты могли образоваться и при более высоких температурах, а затем в результате низкоградного метаморфизма прийти в равновесие с менее горячими растворами (Кига́й, 2020). Пустоты в андезитах и базальтах, заполненные позднее агатами, вероятно, образовались сначала в виде газовых пузырей в жидкой лаве. Газы (CO_2 , H_2O) выделялись в результате снижения их растворимости в лаве при ее кристаллизации и уменьшении давления, а также в результате образования дополнительных количеств газов при излиянии лавы на растения, карбонатные или обводненные породы (Годовиков и др., 1987).

Гипотезы образования агатов

Относительно условий и механизмов образования агатов существуют различные гипотезы, которые, однако, не подтверждены экспериментально, т.к. синтез агатов до сих пор не осуществлен. В гидротермальных условиях (400 °C) (Nacken, 1948; White, Corwin, 1961) стержни кварцевого стекла замещались сферолитами халцедона, но полосчатость не проявлялась. На основании этих опытов была выдвинута гипотеза, что халцедон агата образуется метасоматически по включениям кварцевого стекла, которые обособились в магматическом расплаве в результате ликвации или расплавления ксенолитов кварцита (Nacken, 1948). Слабым местом в этой гипотезе является предполагаемое обособление в магме с температурой 1100 °C включений расплавленного кремнезема с температурой плавления 1600 °C.

Согласно другой гипотезе, источником SiO_2 является раствор, который поднимается из глубинного геотермального резервуара к поверхности и охлаждается (Flörke et al., 1982). Осаждение SiO_2 в газовых пузырях происходит в результате уменьшения растворимости кремнезема с уменьшением температуры. Полосчатость в агатах отражает периодичность отложения SiO_2 из-за пульсационного подъема гидротерм гейзерного типа. Вследствие низкой растворимости кварца, для образования агатов необходимо протекание через полости большого объема раствора. Этой гипотезе противоречит обогащение агатов элементами (Al, Ca, Fe, K, Na), которые мобилизуются совместно с SiO_2 из вмещающих пород (Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova, 2020).

Существует много вариантов гипотезы образования агата из комка геля кремнезема. Некоторые исследователи полагают, что этот гель может возникнуть в результате реакций горячей лавы с водой, которая выделяется при кристаллизации или захватывается из луж или подстилающих

обводненных пород (Merino, Wang, 2001; Кига́й, 2017). Это предположение, казалось бы, подтверждают эксперименты (600 °C и 1.5 кбар), в которых образовался гидросиликатный флюид с содержанием растворенного кремнезема до 70 % (Smirnov et al., 2012). В этих опытах, однако, изначально присутствовала щелочь, которая значительно повышала растворимость SiO_2 . Согласно термодинамическим расчетам до 700 °C, образование щелочных флюидов возможно из обычных растворов NaCl и KCl при повышении температуры в результате изменения констант диссоциации продуктов гидролиза хлоридов щелочных металлов (Кига́й, Тагиров, 2010). Однако эксперименты до 900 °C показали уменьшение растворимости SiO_2 во флюидах при увеличении в них концентрации NaCl (Mysen, 2022), что противоречит предыдущим данным. При 900 °C и 500 МПа концентрация SiO_2 в водном флюиде, который находился в равновесии с энстатитом и форстеритом (минералы базальта), составляла 6 мас. % (Mysen, 2022). Водный флюид в пузырях базальтовой лавы находится при несколько более высокой температуре (1100 °C), но при значительно меньшем давлении, т.к. пузыри лопаются при внутреннем давлении, большем 0.3 МПа (Sparks, 1978). Это означает еще меньшую концентрацию SiO_2 во флюиде и низкую плотность самого флюида ($< 0.03 \text{ г/см}^3$), что исключает возможность одноактного заполнения пузырей концентрированным гелем кремнезема, который мог бы выполнять роль предшественника агата.

При меньших температурах образование геля SiO_2 более вероятно. Его образование наблюдалось, например, в кальдере вулкана Головина (о. Кунашир) в результате выщелачивания SiO_2 из андезитовых лав кислыми горячими растворами и последующего испарения воды (Набоко, 1959; Набоко, Сильниченко, 1957). При обезвоживании этот гель превращался в твердый порошок. В разных условиях гель кремнезема может разжижаться или отвердевать (тиксотропия, реопексия), что позволяет ему мигрировать путем диффузии, гидроразрывов и накапливаться при отделении воды фильтрацией (Elliston, 2018, 2019). Со временем дегидратация геля (замена силанольных связей силоксановыми) становится необратимой, что приводит к образованию твердого опала-А (Айлер, 1982; Elliston, 2018).

Одни исследователи считают, что полосчатость агатов возникает еще на гелевой стадии в результате конкуренции процессов диффузии и осаждения металлов (Liesegang, 1915), колебания температуры и давления (Кига́й, 2017), реакций геля с вторичными минералами или кислотами (Howard, Rabinovich, 2018; Pabian, Zarins, 1994). Например, гель кремнезема с полосами разной прозрачности образовался на контакте капель

кислого раствора H_2SO_4 (25 %) и щелочного раствора Na_2SiO_3 (10 %) (Howard, Rabinovich, 2018). Похожий процесс предполагается в природных полостях, где последующее повышение температуры могло вызвать испарение воды и ее удаление через выходящие каналы. Этот поток мог захватывать часть материала полос у выхода, формируя “каналы инфильтрации” и способствовать созданию секториального строения агатов с острыми углами между секторами. Другой сценарий образования агатов связан с образованием геля кремнезема при выветривании или диагенезе вулканического пепла. Гель просачивается вниз, накапливается в базальтовых полостях и взаимодействует, подобно реакциям Белоусова–Жаботинского, с вторичными минералами (селадонитом, оксидами металлов), отложившимися там ранее (Pabian, Zarins, 1994). Из геля вырастают сферолиты халцедона, а примеси выталкиваются к поверхности сферолитов и образуют полосы.

Основным аргументом в пользу той или иной гипотезы выступает сходство текстуры природного агата с текстурой синтезированного геля или с той текстурой, которая могла бы возникнуть, по мнению автора, под действием тех или иных процессов. Например, уменьшение толщины концентрических слоев с образованием фестончатых структур, обращенных выпуклостью внутрь миндали, интерпретируется как выдавливание гелеобразного вещества миндали под давлением новых слоев лавы, а полосы агатов уругвайского типа, расположенные не совсем параллельно, интерпретируются как изменение наклона формирующейся миндалины еще в жидкой лаве (Кига́й, 2017).

Другие исследователи полагают, что полосчатость агатов возникает уже при раскристаллизации геля как чередование полос, состоящих из скрученных и нескрученных кристаллов кварца (Merino, Wang, 2001; Wang, Merino, 1990). Математическая модель этого процесса работала при двух важных условиях: 1) Осаждение кварца ускоряется при накоплении в растворе примеси (Al), которая по достижении пороговой концентрации на фронте кристаллизации начинает входить в состав кварца и вызывает скручивание его волокон; 2) Концентрация SiO_2 в геле должна быть высокой ($\geq 1 \text{ г/см}^3$).

Образование агата в гелевых гипотезах часто рассматривается как самоорганизующийся процесс (Pabian, Zarins, 1994; Merino, Wang, 2001; Ortoleva et al., 1994). Одним из недостатков этих гипотез является отсутствие экспериментальных доказательств возможности образования и концентрирования геля SiO_2 в горячей лаве или в остывших природных полостях. Другим недостатком является частое отсутствие в агатах центральных полостей, которые должны возникать

при старении (обезвоживании, раскристаллизации) геля.

Гипотеза извлечения кремнезема для агатов из вмещающих пород наиболее детально изложена в работе (Walger et al., 2009). Согласно этой гипотезе, вмещающая силикатная порода под действием поровых гидротермальных растворов превращается во вторичные минералы, а часть SiO_2 переходит в раствор. Растворенный кремнезем диффундирует из порового раствора к полостям и осаждается там на стенках сначала в виде гелевого слоя аморфного кремнезема. Увеличение толщины этого слоя замедляет диффузию кремнезема в полость вплоть до полного прекращения. Следующим этапом является перекристаллизация гелевого слоя в пористый халцедон. Диффузия SiO_2 возобновляется через поры этого слоя и последующие слои образуются аналогично предыдущим. При медленной коагуляции коллоидного раствора в полости образуются концентрические слои на стенках, при быстрой горизонтальные. При наличии инфильтрационного канала, который диагностируется по выклиниванию концентрических агатовых слоев, SiO_2 переносится в полость фильтрацией раствора. Для этого случая математическая модель объяснила уменьшение толщины слоев более высокой скоростью струи входящего раствора, что препятствует осаждению коллоидных частиц кремнезема вблизи входа.

Особенности растворения базальта, переноса и осаждения кремнезема

В разных условиях агаты могли образоваться, вероятно, по разным механизмам, изложенным в разных гипотезах. Мы же намерены подробнее рассмотреть наиболее типичный случай образования агатов во вмещающих базальтах, подвергнутых гидротермальному воздействию. В этом случае кремнезем, перешедший в раствор

в результате растворения базальта, переносится к полостям, образовавшимся ранее при дегазации лавы, и осаждается там в виде агатов. Скорость растворения базальта (r) увеличивается на 6 порядков с увеличением температуры от 25 до 300 °C (рис. 2в), а зависимость r от pH имеет V-образный характер с минимумом в близонейтральной области (рис. 2б). Кроме того, величина r уменьшается с увеличением времени (рис. 2а), что объясняется протектирующим действием слоя аморфного кремнезема на поверхности базальта (Berger et al., 1994; Tcher et al., 2001). В длительных экспериментах (до 280 сут при 90 °C) скорость растворения базальта снизилась на 4 порядка по сравнению с первоначальной скоростью (Tcher et al., 2001). Это значит, что отношение r/r_0 на рис. 2а не выходит на плато через 15 сут, а с увеличением времени должно уменьшиться еще на 3 порядка, что предполагает соответствующее смещение зависимостей на рис. 2б и 2в вниз. Растворение базальта сопровождается осаждением вторичных минералов. Например, базальт в природном геотермальном растворе при 75–250 °C и 10–25 бар CO_2 через 49–124 сут частично превращался в анкерит, кальцит, смектит, цеолит, хлорит и в аморфный кремнезем (Gysi, Stefánsson, 2012). В воде, насыщенной относительно аморфного кремнезема, базальт тоже растворялся (Ducasse et al., 2018). При этом концентрация SiO_2 в воде еще больше увеличилась, а через 600 сут при 90 °C обнаружены глинистые минералы и аморфный кремнезем в качестве твердых фаз.

Замедление поставок кремнезема для агатов со временем компенсируется длительностью этих поставок, что обеспечивается необратимыми реакциями превращения первичных минералов базальта (плаггиоклазы, пироксены, оливины, амфиболы) во вторичные (глинистые

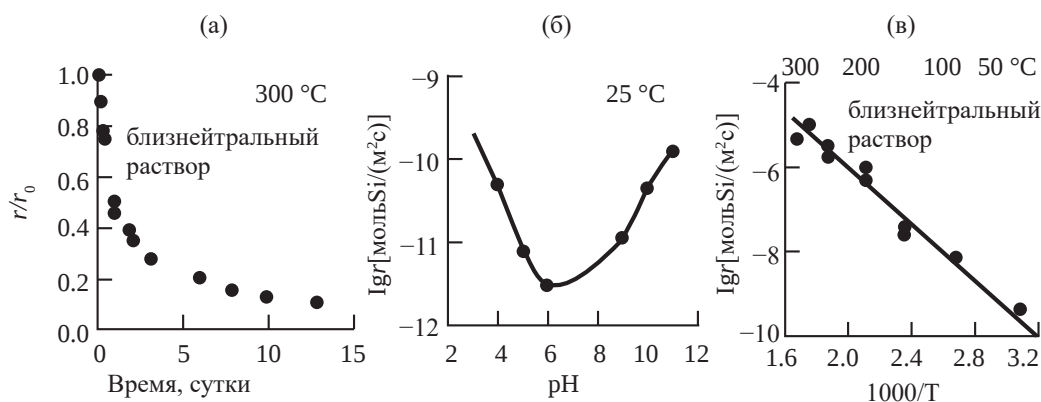
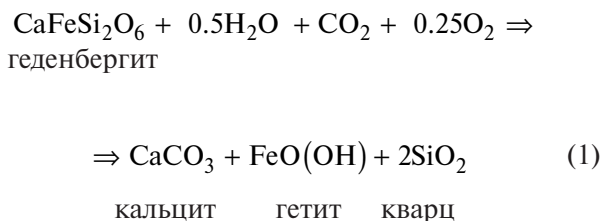


Рис. 2. Зависимости скорости растворения базальта (r) от времени (а), pH раствора (б) и температуры (в), по данным (Berger et al., 1994; Gudbrandsson et al., 2011). r_0 — начальная скорость растворения.

минералы, цеолиты, карбонаты, оксиды Fe, кварц), например:



В подобных реакциях нет ограничения, связанного с достижением равновесия первичных минералов с раствором, т.к. эти минералы, образовавшиеся в магматическом процессе, становятся нестабильными при меньших температурах гидротермального процесса и должны полностью превратиться во вторичные минералы (Ryzhenko, Barsukov, 2000).

Чтобы образовались агаты, кремнезем, перешедший в раствор в результате растворения базальта, должен переместиться в агатовые полости путем диффузии в поровом растворе или фильтрации самого раствора и осадиться там. Авторы работы (Walger et al., 2009) считают, что осаждение кремнезема в полостях может объясняться более высокой растворимостью SiO_2 в порах вмещающей породы по сравнению с более крупной полостью. Однако влияние поверхностных сил, которое предполагают авторы, должно приводить к обратной зависимости, причем только для пор очень малого размера (<100 нм) (Алексеев, 2019). Более вероятное объяснение может быть связано со склонностью растворенного SiO_2 к образованию пересыщенных и коллоидных растворов (Алексеев, 2023). Например, при взаимодействии базальтовых пластин с водой, насыщенной CO_2 (60 °C, 80 бар), содержание растворенного кремнезема уже через 6 сут достигло 150 мг/л, а через 44 сут уменьшилось в 8 раз (Phukan et al., 2021). Похожая картина наблюдалась при растворении базальта в кислых растворах при 47, 80 и 120 °C (Tsuzuki, Ogasawara, 1987), где в середине каждой серии опытов длительностью до 7 мес. растворы были пересыщены относительно кварца. Однако транспорт SiO_2 в пересыщенном или коллоидном растворе к агатовым полостям не может быть длительным, т.к. должен приводить со временем к закупорке пор осаждающимся кремнеземом.

Судя по экспериментальным данным (Ducasse et al., 2018; Gysi, Stefánsson, 2012), образование аморфного кремнезема вместо стабильного кварца при растворении базальта является типичным. Это объясняется высоким пересыщением раствора (отношением фактической и равновесной концентрации кремнезема) и меньшим размером критического зародыша аморфного кремнезема

(Okamoto et al., 2010). Со временем аморфный кремнезем превращается сначала в кристобалитовый опал (опал-С), а затем в кварц. Фазовые превращения протекают через растворение менее стабильной фазы и осаждение из раствора более стабильной (Williams, Crerar, 1985; Williams et al., 1985). Время полного превращения сокращалось от 600 сут до 7 час при увеличении температуры от 100 до 300 °C в 0.077 М растворе КОН (Mizutani, 1970), от 110 до 10 час при увеличении давления от 2 до 4 кбар (335 °C) в воде (Carr, Fyfe, 1958), от 140 до 20 час (245 °C) при увеличении концентрации NaOH от 0.012 до 0.1 М (Campbell, Fyfe, 1960). Кроме того, время превращения может изменяться на порядок в зависимости от способа получения аморфного кремнезема (Bettmann, Liebau, 1975). Такие же фазовые превращения возможны и в агатовых полостях в процессе заполнения их аморфным кремнеземом. К сожалению, в этих работах нет упоминания о морфологии кварца, поэтому неясно, в каких условиях образовывался именно волокнистый кварц, т.е. халцедон, типичный для агатов.

Образование именно халцедона наблюдалось при перекристаллизации кварцевого стекла (аморфного кремнезема) при 400 °C и 340 бар уже через 2 сут в щелочных растворах (0.025 М NaOH или КОН), в растворах NaCl и NaF той же концентрации (pH 5–8) (White, Corwin, 1961). При перекристаллизации геля аморфного кремнезема в халцедон (Oehler, 1976) степень превращения составляла 50 % при 100 °C через 7 мес. и 80 % при 300 °C уже через 1 сут. В опытах с заданным температурным градиентом кварц растворялся в воде в горячей зоне, а в холодной зоне через 10–30 сут диагностировались разные модификации кремнезема (Flörke, 1972). В частности, единственная фаза халцедона образовалась при 300, 400 и 450 °C (2 кбар) при перепадах температур 200, 100 и 150 °C. Расчеты растворимости кварца в горячих и холодных зонах по данным (Manning, 1994) показали, что эти перепады температур соответствуют пересыщениям, равным 4.9, 2.0 и 2.3. В проточных экспериментах при 430 °C и 310 бар при пересыщениях 1.2–3.5 относительно кварца из раствора осаждались в основном опал-С и кварц, а новообразованный халцедон прибавлялся к ним, если раствор содержал примеси Al, Na и K (Okamoto et al., 2010).

Из изложенного выше следует, что современные представления о механизме образования агатов в базальтах остаются нечеткими в таких деталях, как способ переноса кремнезема, обеспечивающий длительные поставки его в агатовые полости, первоначальное состояние свежеосажденного кремнезема, причина полосчатости и роль фазовых превращений в ее образовании, наличие халцедона в агатах вместо стабильного

кварца. Эффективным способом прояснить эти вопросы мог быть синтез агатов в эксперименте, но до сих пор это сделано не было. В данной работе мы предприняли такую попытку, но результат оказался не вполне удачным из-за недостатка времени. Тем не менее нам удалось взглянуть на проблему с неожиданной стороны, которая еще не обсуждалась. Имеются в виду процессы смачивания, испарения и дистилляции, которые протекают в системе кремнезем–вода–пар с твердой стенкой (Alekseyev, 2023) и могут быть причастны к образованию агатов.

МЕТОДИКА

Эксперименты проводились с базальтом и дистиллированной водой в автоклавах из нержавеющей стали при 300 °С в течение 129 сут. Использовались две разновидности тонкозернистого базальта: 1) базальт (Кольмар, Франция) с массивной (непористой) текстурой (далее называется массивным базальтом МБ) и 2) андезибазальт (Толбачик, Камчатка) с пористой текстурой (далее называется пористым базальтом ПБ). Химические анализы базальтов приведены в табл. 1, а условия опытов с их участием приведены в табл. 2.

Пористость образца ПБ вычислялась по формуле:

$$\alpha = 1 - M_s / (\rho_b V_s) = 1 - 5.996 / (2.86 \times 4.75) = 0.56, \quad (2)$$

где значения 5.996 и 4.75 относятся к пористому базальту (ПБ), а значение 2.86 характеризует плотность массивного базальта (МБ) без пор M_s/V_s (табл. 2). Значения K_{25} , K_{300} , H и N в табл. 2 вычислялись по формулам (Алексеев и др., 2021):

$$K_{25} = V_{w,25} / (V_a - V_s(1 - \alpha)), \quad (3)$$

$$K_{300} = (K_{25}\rho_{w,25} - \rho_{v,300}) / (\rho_{w,300} - \rho_{v,300}), \quad (4)$$

$$N = \rho_{w,25} K_{25} / (\rho_{w,300} K_{300}), \quad (5)$$

где $V_{w,25}$ – объем воды при 25 °С, V_a – объем автоклава (46.5 см³), $\rho_{w,25}$ – плотность воды при 25 °С (0.997 г/см³), $\rho_{w,300}$ и $\rho_{v,300}$ – плотность жидкой воды и насыщенного водяного пара при 300 °С (0.7121 и 0.0462 г/см³) (Wagner, Pruß, 2002).

$$H = [K_{300}(V_a - V_s(1 - \alpha)) + nV_s(1 - \alpha) - nV_s\alpha] / (\pi R_a^2), \quad (6)$$

где $\alpha = 0$ для опытов МБ-1 и МБ-0.5, $\alpha = 0.56$ для ПБ-0.5, $n = 1$ для МБ-1, $n = 0.5$ для МБ-0.5 и ПБ-0.5. R_a – внутренний радиус автоклава (1.03 см). Здесь члены $+ nV_s(1 - \alpha)$ и $- nV_s\alpha$ учитывают соответственно повышение уровня воды за счет погружения образца в воду и понижение уровня воды за счет капиллярного всасывания

Таблица 1. Составы (%) массивного базальта (МБ) и пористого базальта (ПБ) по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ппп	Сумма
МБ	49.59	2.65	13.52	14.82	0.19	5.24	9.24	2.48	0.64	0.28	1.3	99.95
ПБ	56.09	1.32	15.74	11.32	0.21	2.97	6.75	3.55	1.37	0.22	0.44	99.98

Таблица 2. Условия опытов

Опыт ¹⁾	Размеры образца, мм	Объем образца $V_s^{2)}$, см ³	Масса образца M_s , г	M_s/V_s , г/см ³	Масса воды M_w , г	$K_{25}^{3)}$	$K_{300}^{4)}$	$H^{5)}$, см	$N^{6)}$
МБ-1	10.0 × 9.85 × 61.8	6.09	17.448	2.86	20	0.49	0.66	9.8	1.04
МБ-0.5	9.95 × 9.8 × 60.35	5.88	16.827	2.86	10	0.25	0.30	4.5	1.17
ПБ-0.5	10.0 × 60.5	4.75	5.996	1.26	13	0.29	0.36	4.7	1.13

Примечания. ¹⁾МБ-1: брусок массивного базальта погружен в воду целиком, МБ-0.5 брусок массивного базальта погружен в воду наполовину, ПБ-0.5 цилиндр пористого базальта погружен в воду наполовину; ²⁾объемы образцов вычислялись из их размеров и формы; ³⁾коэффициент заполнения свободного пространства автоклава водой при 25 °С (уравнение (3)); ⁴⁾коэффициент заполнения свободного пространства автоклава водой при 300 °С (уравнение (4)); ⁵⁾высота уровня воды над дном автоклава при 300 °С при заданном положении образцов базальта относительно воды (уравнение (6)); ⁶⁾множитель для пересчета измеренных концентраций элементов в закалочных растворах на температуру опыта (300 °С) с учетом конденсации пара при закалке (уравнение (5)).

воды в поры образца выше уровня воды. В опыте МБ-1 полное погружение образца базальта в воду обеспечивалось фиксацией нижнего края образца на высоте 1 см от дна с помощью проволоочного каркаса. При этом, учитывая высоту образца (6.2 см), над ним оставался еще слой воды толщиной 2.6 см ($H = 6.2 - 1$ в табл. 2). В опытах МБ-0.5 и ПБ-0.5 с погружением образцов базальта в воду наполовину (на 3 см) нижний край образцов фиксировался на высоте 1.5 и 1.7 см от дна, что соответствует значениям H в табл. 2, уменьшенным на 3. Для опыта ПБ-0.5 рассчитан также неблагоприятный случай закрытых пор, не сообщающихся с внешней средой, что эквивалентно $\alpha = 0$ в уравнении (6). Расчеты дали $H = 5.6$ см, что выше H в табл. 2 на 0.9 см, т. е. и в этом случае часть образца ($\sim 1/3$) должна возвышаться над водой.

После опытов автоклавы быстро (20 с) закаливались в холодной воде, растворы фильтровались (размер пор 0.05 мкм) и анализировались на pH и содержание элементов с помощью атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, предел обнаружения элементов < 0.4 мкмоль/кг, погрешность анализов < 5 отн. %). Результаты анализов, пересчитанные на 300 °С с помощью множителя N (табл. 2), представлены в табл. 3. Для опытов МБ-0.5 и ПБ-0.5 пересчет имеет смысл, т.к. отклонения N от 1 превышают погрешность анализов. Твердые фазы промывались дистиллированной водой, высушивались (~ 100 °С) и изучались следующими методами.

Кристаллическая структура новых фаз изучалась на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием Cu K_α -излучения. Из-за ограниченного количества образца был приготовлен ориентированный препарат путем гомогенизации суспензии порошка образца (26 мг) в 1 мл бидистиллированной воды на ультразвуковом диспергаторе. Суспензию наносили на покровное стекло и высушивали при комнатной температуре. Диапазон измерения углов 2θ был 3–70°, шаг сканирования 0.01°, скорость сканирования 3°/мин. Расшифровку рентгеновских дифрактограмм и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Jade 6 с подключенными порошковыми базами данных PDF-2.

Форма и состав твердых фаз исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Aztec. В микроскопе получены изображения как во вторичных электронах (морфология поверхности), так и в отраженных электронах (контраст от изменения атомного веса), а с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) выполнен качественный элементный анализ в точке и получены карты распределения элементов по выбранной площади. Подготовка образцов к исследованиям заключалась в наклеивании их на электропроводящую поверхность и напылении на них тонкого слоя углерода для создания замкнутого токопроводящего контура, обеспечивающего стекание заряда при воздействии на образец зонда электронного микроскопа.

Перемещение вещества в процессе опытов внутри цилиндра пористого базальта исследовалось с помощью компьютерной рентгеновской микротомографии (КТ) на сканере Skyscan1172 при напряжении 100 кВ и силе тока 100 мкА с разрешением не хуже 7 мкм. В процессе сканирования объект вращался вокруг своей оси и накапливался пакет изображений теневых проекций, яркость которых зависела от степени ослабления рентгеновского излучения, прошедшего через образец, что определялось плотностью и элементным составом вещества. Малый диаметр образцов позволил просвечивать их излучением с малой энергией (100–200 кЭВ), которое более чувствительно к различиям состава. Теневые проекции в результате математической реконструкции трансформировались в стек двумерных изображений, а затем в объемную компьютерную модель объекта. Совмещение моделей, построенных до и после опытов, позволило выявить участки растворения исходного базальта и осаждения новой твердой фазы, а также количественно оценить интенсивность этих процессов. Детальное описание метода КТ дано в работе (Корост и др., 2019).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворы после опытов были близки нейтральными ($\text{pH}_{25} = 6\text{--}8$), а основным компонентом их был кремний (табл. 3), который в этих условиях

Таблица 3. Концентрации элементов в растворах после опытов (ммоль/кг, метод АЭС-ИСП), пересчитанные на температуру опытов (300 °С) с помощью коэффициентов N в табл. 2

Опыт	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
МБ-1	0.176	0.071	0.017	0.553	0.024	2.98	14.5
МБ-0.5	0.126	0.139	0.002	0.413	0.042	2.36	7.99
ПБ-0.5	0.136	0.027	0.007	0.271	0.001	2.90	11.3

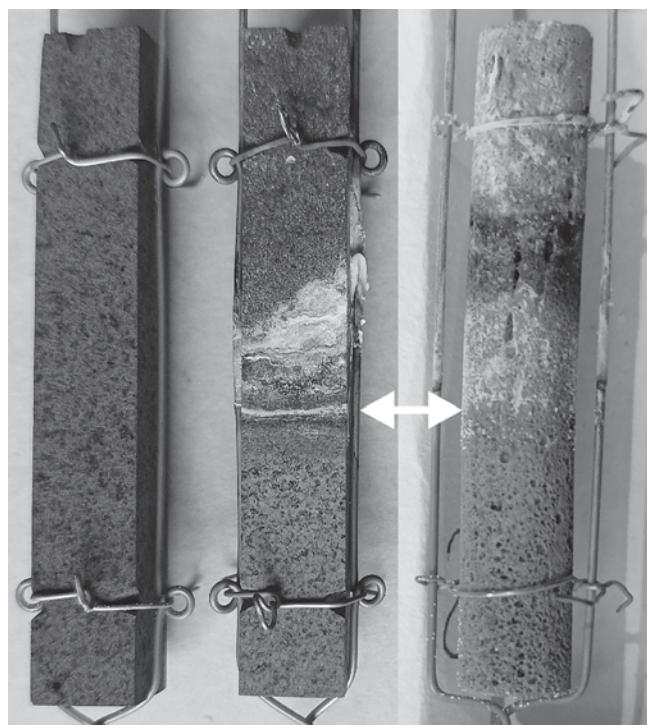
представлен нейтральным комплексом растворенного кремнезема H_4SiO_4^0 (Plyasunov, 2012).

Опыт с бруском массивного базальта, погруженным в воду целиком (МБ-1)

В опыте МБ-1 новые твердые фазы не обнаружены визуально (через эндоскоп или бинокляр) ни на стенках автоклава, ни на самом базальте (рис. 3), хотя концентрация растворенного кремнезема (m) была значительно выше растворимости стабильного кварца (рис. 1). Отсутствие заметного количества вторичного кремнезема в этом опыте может быть связано с образованием на базальте тонкого выщелоченного слоя аморфного кремнезема, который сдерживал дальнейшее растворение базальта (Techer et al., 2001), а существование самого слоя могло поддерживаться высокой концентрацией кремнезема в растворе. Средняя скорость извлечения SiO_2 из базальта при 300 °С, определенная как отношение массы кремнезема в растворе (0.29 ммоль) к площади поверхности бруска (26 см²) и к длительности опыта (129 сут), равна $10^{-8.0}$ моль м⁻² с⁻¹, что на 3 порядка меньше, чем на рис. 2в. Это расхождение подтверждает вывод о том, что поверхностный слой аморфного кремнезема уменьшает долговременную скорость растворения базальта по сравнению с первоначальной скоростью не на 1 порядок (как предполагалось при построении рис. 2в), а на 4 порядка (Techer et al., 2001).

Опыт с бруском массивного базальта, погруженным в воду наполовину (МБ-0.5)

В опыте МБ-0.5 образовалось заметное количество (~90 мг) кремнезема на стенках автоклава выше уровня воды и на верхней половине самого базальта (рис. 3). Это в 6 раз больше, чем в предыдущем опыте, где извлеченный из базальта кремнезем представлен лишь в растворенном виде. Кремнеземный состав новых твердых фаз подтвержден данными ЭДА и рентгенографии,



МБ-1

МБ-0.5

ПБ-0.5

Рис. 3. Фото образцов базальта высотой 6 см в проволочных каркасах после опытов с полным (МБ-1) и частичным (МБ-0.5 и ПБ-0.5) погружением образцов в воду (стрелки показывают уровень воды).

которая диагностировала наличие в них кварца (рис. 4в) и кристобалитового опала-С (рис. 4б). По характерным формам с помощью СЭМ и ЭДА диагностирован также некристаллический опал-А (рис. 4а).

Ниже уровня воды на базальте обнаружены ямки травления, которые свидетельствуют о растворении базальта. Величина m в этом опыте была ниже растворимости стабильного кварца и других модификаций кремнезема (рис. 1), что выглядело парадоксально, т. к. твердая фаза

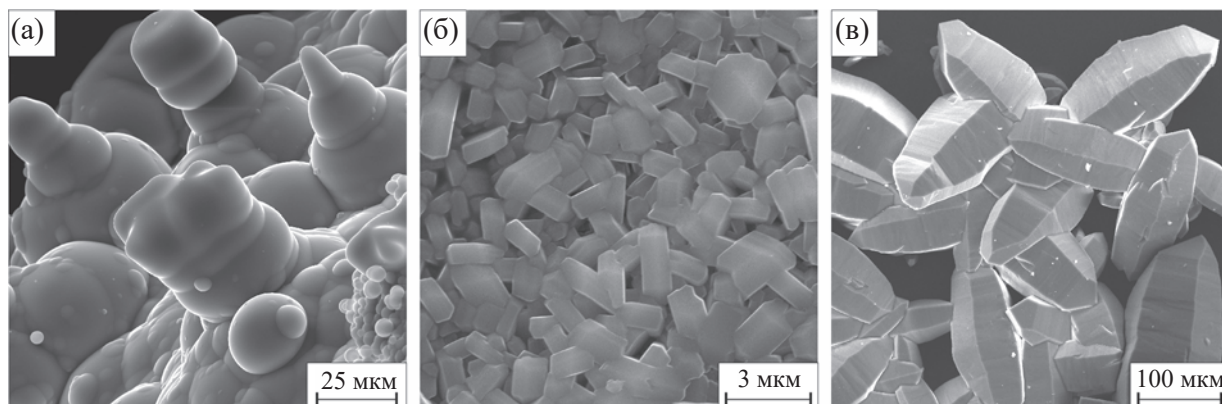


Рис. 4. СЭМ-изображения фаз кремнезема из опыта МБ-0.5: (а) — некристаллический опал-А, (б) — микрокристаллический кристобалитовый опал-С, (в) — макрокристаллический кварц.

не способна осаждаться из недосыщенного раствора. Очевидно, что здесь был дополнительный процесс локального увеличения m . Еще одна особенность заключается в практическом отсутствии других вторичных минералов, содержащих Al, Fe, Ca, Mg. По-видимому, они все же присутствуют, но в рассеянном и/или в дисперсном состоянии, что требует более чувствительных методов их диагностики. Эта сторона процесса не изучалась, поскольку была вне рамок настоящего исследования, сосредоточенного на поведении кремнезема.

Опыт с цилиндром пористого базальта, погруженным в воду наполовину (ПБ-0.5)

После опыта на базальте выше уровня воды тоже образовались белые корочки кремнезема (рис. 3), но их не было видно на стенках автоклава через эндоскоп. Согласно КТ, пористость базальта до опыта составляла 48 % и вся она была открытой или связной, т. е. все поры соединялись между собой и с внешней средой. Это измеренное значение пористости меньше расчетного значения 56 % (см. раздел “Методика”) по двум причинам. 1) Расчетное значение может быть несколько завышено, т.к. средняя плотность твердых фаз пористого базальта может быть несколько меньше средней плотности массивного базальта (см. уравнение (2)), в частности, из-за меньшего содержания тяжелого оксида Fe_2O_3 и большего содержания легкого оксида SiO_2 (табл. 1). 2) Измеренное значение пористости может быть несколько занижено, т. к. метод КТ не позволил диагностировать мелкие поры (< 20 мкм) из-за своей ограниченной разрешающей способности.

После опыта пористость базальта уменьшилась от 48 до 39 %, что эквивалентно увеличению объема твердых фаз образца на 430 мм^3 . Однако объем новых твердых фаз должен быть больше этого значения, так как осаждение новых твердых фаз (уменьшение пористости) сопровождалось растворением базальта (увеличением пористости). Для раздельной оценки этих процессов предполагалось совместить КТ-модели образца до и после опыта с минимальными отклонениями, а затем произвести вычитания моделей. Вычитания “до опыта” минус “после опыта” и “после опыта” минус “до опыта” должны были обнаружить, соответственно, участки растворившегося базальта и новых твердых фаз. К сожалению, совместить модели для всего образца не удалось из-за деформации его нижней части в опыте. На профиле пористости после опыта проявились два минимума (рис. 5а), которые показали локальные места осаждения наибольшего количества новых твердых фаз на уровне воды и выше.

Основной объем пор в базальтовом цилиндре до опыта приходился на поры размером

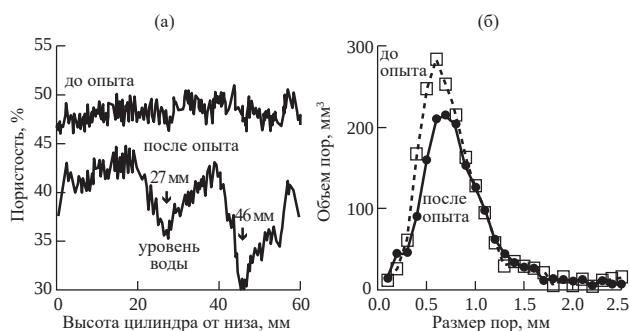


Рис. 5. Изменение пористости базальтового цилиндра по высоте (а) и распределение пор в этом цилиндре по размеру (б) до и после опыта ПБ-0.5 по данным КТ.

0.5–0.7 мм (рис. 5б). Здесь под размером поры подразумевается диаметр сферы с объемом, равным измеренному объему поры произвольной формы. После опыта максимум на рис. 5б несколько сместился и уменьшился так, что максимальное уменьшение объемов оказалось для пор размером 0.4–0.7 мм, т. е. именно в эти поры осаждались новые твердые фазы. Чтобы выяснить заполнение этих пор в опыте водой или паром, мы представили пористое пространство образца в виде пучка вертикальных базальтовых капилляров разного диаметра и вычислили высоту подъема воды в этих капиллярах по уравнению (Adamson, Gast, 1997):

$$h = 2\sigma \cos\theta / (\Delta\rho g r), \quad (7)$$

где σ — поверхностное натяжение границы вода–пар, θ — угол смачивания водой базальта, $\Delta\rho$ — разность плотностей воды и пара, g — ускорение свободного падения, r — радиус капилляра. Для воды и базальта при 300°C принято (Adamson, Gast, 1997; Mazurek et al., 2009; Wagner, Pruß, 2002): $\sigma = 0.0144 \text{ Н/м}$, $\theta = 0$, $\Delta\rho = 665.9 \text{ кг/м}^3$, $g = 9.81 \text{ м/с}^2$. Тогда для пор диаметром 0.4 и 0.7 мм значения h равны 22 и 13 мм, что меньше высоты образца над уровнем воды (33 мм). Это значит, что, например, поры размером 0.4 мм, расположенные на высоте < 22 мм от уровня воды, должны быть заполнены водой, а выше — паром. В последнем случае, однако, следует ожидать присутствие в порах также пленочной воды, смачивающей шероховатые стенки пор.

Осаждение новых твердых фаз в нижней части образца, диагностируемое по уменьшению пористости (рис. 5а), противоречит практическому отсутствию вторичных минералов на нижней половине бруска массивного базальта в опыте МБ-0.5, выполненном в тех же условиях. Противоречие может объясняться большей интенсивностью процесса в опыте ПБ-0.5 по сравнению с опытом МБ-0.5 вследствие большей площади поверхности образца (соответственно 643 и 25.8 см^2).

Новыми твердыми фазами при растворении базальта должны быть не только кремнезем, но и другие минералы, содержащие, в частности, Fe и Al. По-видимому, именно эти минералы (оксиды, алюмосиликаты), обладающие низкой растворимостью, могли образоваться вблизи мест растворения базальта в нижней части образца, а кремнезем, как более растворимый (подвижный), успел переместиться выше в верхнюю его часть.

В верхней части образца ПБ-0.5 удалось совместить КТ-модели до и после опыта. Вычитание моделей показало, что новые твердые фазы появились в виде толстых (до 300 мкм) корочек на внешней стороне цилиндра и в виде тонких (≤ 40 мкм) корочек на некоторых стенках пор, а на других стенках пор редко встречались еще более тонкие (≤ 20 мкм) слои растворившегося базальта (рис. 6).

Изучение аншлифа этого сечения с помощью СЭМ-ЭДА показало, что основной новой твердой фазой, появившейся в опыте, является кремнезем в виде некристаллического опала-А, хотя величина m была значительно ниже его растворимости (рис. 1), т. е. поведение кремнезема здесь выглядело таким же парадоксальным, как и в предыдущем опыте. Опал-А отлагался на стенках пор внутри образца и на его краю слоями с промежутками (пустотами) между отдельными слоями опала-А, между слоем опала-А и базальтом (рис. 7). Местами опал-А замещался халцедоном (рис. 7б), который диагностирован по составу (Si, O) и характерной волокнистой форме кристаллов. Халцедон, в отличие от опала, содержал примеси Al и Na.

ОБСУЖДЕНИЕ

Парадоксальное поведение кремнезема, отмеченное в опытах МБ-0.5 и ПБ-0.5, наблюдалось

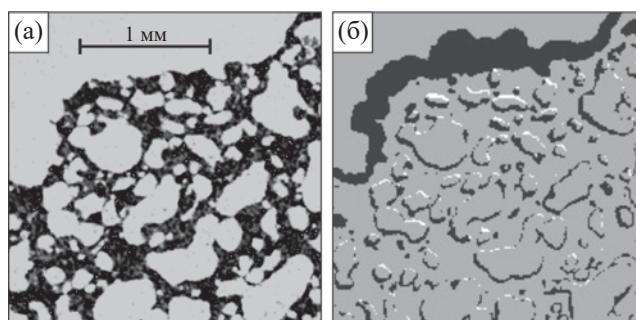


Рис. 6. Край томографического сечения пористого базальта (46 мм на рис. 5а) до опыта (а) и результат вычитания КТ-моделей до и после опыта ПБ-0.5 в этом же сечении (б). На рис. (а) твердые фазы темные, поры светлые. На рис. (б) участки появления кремнезема черные, участки исчезновения базальта белые, неизменные участки серые.

и раньше (Алексеев, Медведева, 2018; Alekseyev et al., 2022). В основе этого явления лежит преимущественное испарение тонкого (< 100 нм) слоя жидкости на краю мениска у границы жидкость—стенка—пар вследствие высокой теплопроводности этого слоя в условиях ослабленного расклинивающего давления (Plawsky et al., 2008). Лиофильная шероховатая или пористая поверхность смачивается жидкостью под действием капиллярных сил лишь по впадинам, оставляя выступы сухими (Vico et al., 2002). Это увеличивает суммарную длину границы жидкость—стенка—пар, т. е. усиливает испарение. Если в этих условиях испаряется водный раствор кремнезема, то осаждается его твердая фаза, которая обычно тоже является гидрофильной, шероховатой и пористой (Алексеев, Медведева, 2018). Поэтому твердый кремнезем тоже смачивается раствором, мениски перемещаются к новой поверхности, а процессы испарения раствора и осаждения твердой фазы продолжают (Alekseyev et al., 2022).

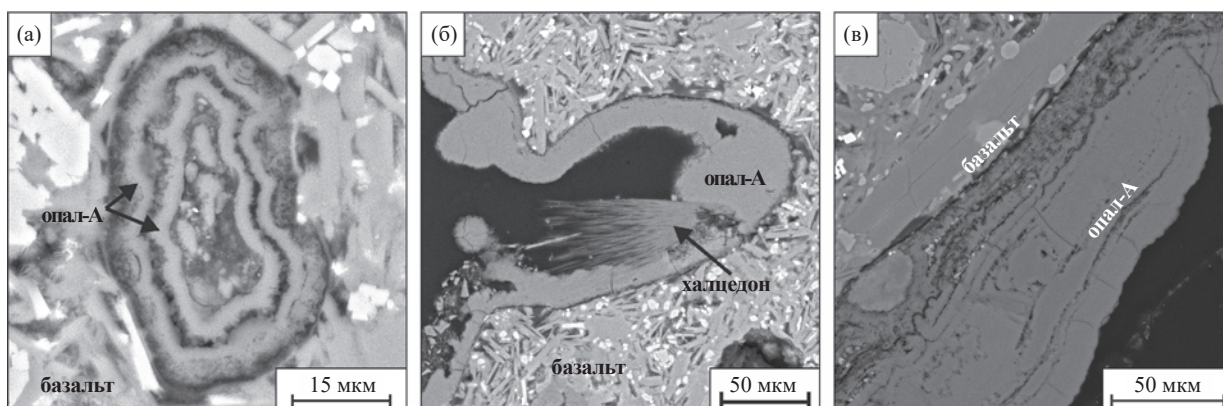


Рис. 7. СЭМ-изображения новообразований в аншлифе сечения пористого базальта (46 мм на рис. 5а) после опыта ПБ-0.5: (а) — агатоподобная текстура опала-А в поре, (б) — замещение новообразованного опала-А халцедоном в поре, (в) — многослойная текстура опала-А на краю сечения. Темное — пустоты.

Эти процессы похожи на ползучесть соли (Qazi et al., 2019; van Enckevort, Los, 2013), но протекают в закрытой системе. Поэтому испарение инициирует не только приток свежего раствора в пленку из основного его объема, но также конденсацию воды на других участках водной поверхности, т. е. в объеме раствора происходит дистилляция (Alekseyev, 2023).

Экспериментальные данные настоящей работы вполне вписываются в эту схему, так как гидрофильность шероховатой стенки (базальта) подтверждается малым контактным углом (20) при смачивании базальта водой при 22 (Mazurek et al., 2009), а при более высокой температуре этот угол должен быть еще меньше (Adamson, Gast, 1997). Эксперименты с частичным погружением базальтовых образцов в воду представляют собой длительно функционирующие неравновесные системы, в которых кремнезем переходит в объем раствора в результате растворения нижней части базальта, переносится в пленке раствора в верхнюю часть в результате смачивания и осаждается там в результате испарения пленки. Для синтеза агата наиболее перспективной оказалась схема опыта ПБ-0.5, где образовался слоистый опал-А, который может рассматриваться в качестве предшественника агата, т.к. местами он уже начал превращаться в халцедон, типичный минерал агата. Однако для завершения процесса потребовались бы многие годы.

Описанный механизм может проявляться на поздней стадии гидротермального процесса после гетерогенезации (вскипания) флюида при уменьшении T и P (Drummond, Ohmoto, 1985; Hoshino et al., 2006), когда образуется граница вода – пар и возникают капиллярные силы. Преимущественными механизмами движения водного раствора в такой ненасыщенной пористой среде являются всасывание под действием капиллярных сил, пленочный перенос под действием расклинивающего давления, адсорбция/десорбция и испарение/конденсация (Климентов, Кононов, 1973; Wedekind et al., 2013). В этих условиях перенос растворенного кремнезема от места перехода его в раствор во вмещающей породе до места отложения в агатовой полости должен обеспечиваться в основном диффузией в поровом растворе, чему способствует высокая (до 80 %) пористость базальтов (Moitra, Houghton, 2021; Saar, Manga, 1999).

Особенность предлагаемого механизма образования агатов заключается в том, что необходимое для осаждения твердой фазы пересыщение раствора возникает только при попадании его в полость, когда раствор начинает испаряться, а транспорт SiO_2 к агатовой полости может осуществляться в области низких концентраций, что замедляет осаждение кремнезема в порах

вмещающей породы и блокировку пор. Величина пересыщения определяет модификацию осаждающегося кремнезема и механизм его осаждения (нуклеация гомогенная или гетерогенная, кристаллический рост нормальный, двумерными зародышами, на винтовых дислокациях или микроблочный). В свою очередь, механизм осаждения определяет форму, размер и ориентацию кристаллов, т. е. текстуру агатового слоя. Таким образом, полосчатость агатов, выраженная кварцевыми слоями с разной текстурой, фиксирует колебания пересыщения раствора, из которого эти слои осаждались.

На пересыщение в пленке раствора влияет отношение скоростей смачивания и испарения, которое может меняться в зависимости от гидрофильности, шероховатости и/или пористости стенок полости. При низком пересыщении кремнезем может осаждаться сразу в виде слоя халцедона или микрозернистого кварца. Тогда последующие порции раствора имеют возможность распространяться через поры новообразованной фазы под действием капиллярных сил, а область испарения (осаждения SiO_2) смещается к выходам пор этой фазы в агатовую полость, что стимулирует образование последующего слоя халцедона и т. д.

При большом пересыщении пленочного раствора кремнезем осаждается в виде опала-А, что наблюдалось в опыте ПБ-0.5. Однако, первоначально, свежееосажденный кремнезем представлял собой, вероятно, гладкий гелевый слой, покрытый пленкой раствора, которая не испарялась, т. к. толщина ее была больше 100 нм. Требовалось некоторое время для старения (дегидратации) геля и превращения его в твердый пористый опал-А с шероховатой поверхностью (рис. 4а). Твердый кремнезем тоже гидрофилен (Friedman et al., 2013), т. е. пленка раствора на нем должна сохраняться, но, располагаясь уже во впадинах шероховатой поверхности, она приобретает способность испаряться и отлагать новый слой кремнезема, так как на краях менисков у выступов появляются границы опал-А–раствор–пар, вблизи которых толщина пленки < 100 нм. Процесс дистилляции, сопровождающий испарение, уменьшает концентрацию SiO_2 в поровом растворе предыдущего слоя, что стимулирует реакции фазовых превращений опал-А $\rightarrow$ опал-С $\rightarrow$ кварц (халцедон) (Алексеев, Медведева, 2018). В реакциях фазовых превращений кремнезема площади поверхности первичных и вторичных минералов должны соответственно уменьшаться и увеличиваться, что стимулирует дальнейшее снижение пересыщения порового раствора, изменение размера и формы осаждающихся кристаллов и, как результат, появление вторичной полосчатости. Для этой стадии может оказаться

пригодной математическая модель, первоначально предназначенная для описания раскристаллизации плотного геля кремнезема с образованием полос, состоящих из скрученных и нескрученных кристаллов кварца (Merino, Wang, 2001). Согласно нашей гипотезе, концентрические слои агата образуются, если полость пустая, а раствор присутствует только в виде пленки на стенках полости или на образовавшемся ранее слое кремнезема. Если на дне полости находится немного объемного раствора, возможно образование горизонтальной слоистости (уругвайский тип), но детали этого варианта мы не прорабатывали. Если агатовая полость имеет связь с земной поверхностью (через серию мелких трещин, например), испарение должно распространяться на весь пленочный раствор в полости. Тогда процесс переноса кремнезема в полость может быть похож на образование соляной корки на поверхности почвы (Dai et al., 2016).

Пересыщение раствора в пленке и в порах новообразованного кремнезема зависит также от диффузионного притока SiO_2 из порового раствора вмещающих пород. Этот приток не может быть однородным из-за начальной неоднородности вмещающей породы по составу и распределению пор. Со временем конфигурация этой неоднородности может меняться вследствие растворения первичных минералов и осаждения вторичных, а также в результате эволюции самой гидротермальной системы (изменение T , P , состава раствора). В частности, низкая скорость диффузии SiO_2 во вмещающей породе в каком-либо участке вблизи агатовой полости (например, из-за низкой локальной пористости) может вызвать локальное уменьшение толщины агатовых слоев рядом с этим участком вплоть до их полного выклинивания. Эта причина может быть альтернативным объяснением механизма образования “инфильтрационных каналов”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор природных исследований агатов позволил суммировать основные их свойства и условия образования в базальтах: чередование полос микрогранулярного и микроволокнистого (халцедон) кварца, скручивание и сферолитовый рост волокон халцедона, нахождение в газовых пузырях затвердевшей лавы, привнос кремнезема для агатов из вмещающих пород, невысокие температуры образования (25–230 °C).

Критический анализ механизмов образования агатов показал, что гипотеза раскристаллизации включений кварцевого стекла противоречит более высокой температуре плавления кремнезема по сравнению с температурой магмы. Гипотеза осаждения кремнезема из пульсирующего

глубинного раствора гейзерного типа при уменьшении температуры противоречит данным о мобилизации SiO_2 для агатов из вмещающих пород. Гипотезы изначально гелевого состояния кремнезема в полостях имеют трудности в объяснении, как это состояние получилось и почему часто отсутствуют центральные полости в агатах, которые должны возникать при раскристаллизации геля.

Наиболее адекватной кажется гипотеза послойного осаждения и раскристаллизации геля кремнезема (Walger et al., 2009), так как она, в согласии с природными и экспериментальными исследованиями, предлагает вмещающие породы (в частности, базальты) в качестве источника SiO_2 для агатов. Растворение базальтов в экспериментах действительно приводит к извлечению кремнезема в раствор с последующим осаждением его в виде аморфной фазы совместно с другими вторичными минералами. Скорость растворения зависит от температуры, pH и времени (влияние пассивирующего слоя), но процесс не ограничен равновесием раствора с первичными минералами (плагиоклазами, пироксенами, оливинами), которые являются метастабильными и должны полностью превратиться в стабильные вторичные минералы.

В случае образования агатов существует проблема беспрепятственного перемещения SiO_2 от вмещающего базальта к агатовым полостям в пересыщенном или коллоидном растворе без закупорки пор осаждающимся кремнеземом. Другая проблема связана с первоначальным осаждением SiO_2 в виде аморфной фазы (опала-А), что предполагает последующее ее превращение сначала в опал-С, а затем в халцедон, но не в стабильный кварц. Третья проблема связана с механизмом образования полосчатости агатов.

Чтобы прояснить некоторые из этих вопросов, выполнены эксперименты по растворению образцов базальта в течение 4 мес. при 300 °C. Брусок массивного базальта, погруженный в воду целиком, не претерпел заметных изменений, но погруженный наполовину, покрылся в верхней части корками опала-А, опала-С и кварца, хотя концентрация растворенного кремнезема была ниже растворимости стабильного кварца. Похожий результат был в опыте с цилиндром пористого базальта, погруженным в воду наполовину, но кремнезем был представлен некристаллическим опалом-А, который образовал агатоподобные слоистые текстуры в порах и на поверхности образца выше уровня воды и местами превратился в халцедон, основной минерал агатов.

Результаты экспериментов интерпретируются в рамках гипотезы дистилляции, которая инициируется преимущественным испарением тонкого слоя раствора на краю мениска и усиливается при смачивании раствором

шероховатой или пористой поверхности. Согласно гипотезе, слой аморфного кремнезема, образовавшийся в результате дистилляции, превращается в одну из более стабильных фаз (волоконистый халцедон или микрозернистый кварц) в зависимости от пересыщения раствора в порах этого слоя. Пересыщение зависит от отношения площадей поверхности первичного и вторичного минерала, а также от скорости диффузионного притока SiO_2 из растворяющейся вмещающей породы. Приток SiO_2 зависит от расположения основных мест извлечения и путей транспорта SiO_2 , а расположение это может меняться в результате реакций растворения/осаждения.

Авторы благодарят И.Н. Кигая, Э.М. Спиридонова, В.И. Ракина, рецензентов и научного редактора за критические замечания, А.Ю. Бычкова и А.Ю. Белякова за предоставленные образцы базальтов, Т.Г. Кузьмину и С.А. Куликову за рентгенофлуоресцентный и рентгенографический анализы твердых фаз.

Работа выполнена в соответствии с госбюджетным планом ГЕОХИ РАН.

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р. (1982) Химия кремнезема. Ч. 2. М.: Мир, 712 с.
- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода–порода. *Геохимия*. **64**(4), 343–355.
- Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and nanofluids in water–rock interactions. *Geochem. Int.* **57**(4), 357–368.
- Алексеев В.А. (2023) Перенос металлов в гидротермальных условиях в виде коллоидных частиц и пересыщенных истинных растворов. *Геохимия*. **68**(6), 608–621.
- Alekseyev V.A. (2023) Transfer of metals under hydrothermal conditions in the form of colloidal particles and super-saturated true solutions. *Geochem. Int.* **61**(6), 630–642.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц–вода–пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия*. (2), 147–159.
- Alekseyev V.A., Medvedeva L.S. (2018) Silica distribution in the system quartz–water–vapor depending on the temperature gradient. *Geochem. Int.* **56**(2), 136–147.
- Алексеев В.А., Бурмистров А.А., Громьяк И.Н. (2021) Превращение кварца в опал у границы вода–пар. *Геохимия*. **66**(4), 329–340.
- Alekseyev V.A., Burmistrov A.A., Gromiak I.N. (2021) Quartz transformation into opal at the water–vapor interface. *Geochem. Int.* **59**(4), 377–387.
- Бетехтин А.Г. (1950) Минералогия. М.: Гостгеоиздат, 956 с.
- Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. (1982) Минералогия, макро- и микроморфологические особенности агатов. *Труды минералогического музея. Выпуск 30. Новые данные о минералах СССР* (ред. Барсанов Г. П., Чистякова М. В.). М.: Наука, с. 3–26.
- Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. (1987) Агаты. М.: Недра, 368 с.
- Григорьев Д.П. (1961) Онтогенез минералов. Львов: Изд. Львов. ун-та. 284 с.
- Кантор Б.З. (2006) К проблеме генезиса агатов (новые данные). *Новые данные о минералах*. (41), 145–153.
- Кантор Б.З. (1997) Беседы о минералах. М.: Астрель, 131 с.
- Кига́й И.Н. (2017) Об условиях образования агатов. *Минералогия*. **3**(2), 75–90.
- Кига́й И.Н. (2020) Проблемы гидротермального рудообразования. Учебное пособие. М.: МАКС Пресс.
- Кига́й И.Н., Тагиров Б. Р. (2010) Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов. *Петрология*. **18**(3), 270–281.
- Киевленко Е.Я. (1980) Поиски и оценка месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: Недра, 166 с.
- Климентов П.П., Кононов В. М. (1973) Динамика подземных вод. М.: Высшая школа, 440 с.
- Корост Д.В., Арискин А.А., Пшеницын И.В., Хомяк А.Н. (2019) Рентгеновская компьютерная томография как метод реконструкции 3d-характеристик рассеянных сульфидов и шпинелида в плагиодунитах Йоко-Довыренского интрузива. *Петрология*. **27**(4), 401–419.
- Малеев М.Н. (1971) Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука.
- Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней. Вып. II. Агат (1976) М.: Министерство геологии СССР.
- Набоко С.И. (1959) Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. М.: АН СССР.
- Набоко С.И., Сильниченко В.Г. (1957) Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головинина на острове Кунашир. *Геохимия*. (3), 253–256.
- Спиридонов Э.М. Генетические типы месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: изд. МГУ. 2000. 61 с.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д., Фролова Ю.В., Семиконенных Е.С. (2014) Агаты в метавулканиках: геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами. *Вестник РФФИ. Спецвыпуск*. 66 с.
- Спиридонов Э.М. (2019) Явления расщепления кристаллов при их росте – результат совместного действия эффектов Штернберга–Пунина и Ребиндера. *ДАН*. **485**(5), 619–620.

- Степанов В.И. (1970) О происхождении так называемых “колломорфных” агрегатов минералов. *Онтогенические методы изучения минералов* (ред. А. Г. Жабин). М.: Наука, 1970. с. 198–206.
- Чухров Ф.В. (1955) Коллоиды в земной коре. М.: АН СССР, 671 с.
- Adamson A.W., Gast A.P. (1997) Physical chemistry of surfaces. 6th ed. John Wiley & Sons. New York.
- Alekseyev V.A. (2023) Spontaneous solution distillation in a closed silica-water system at the water-vapor interface: Review of experimental studies. In: *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, Planetary Sciences*. (eds. V.P. Kolotov and N.S. Bezaeva). Springer, 175–186.
- Alekseyev V.A., Balashov V.N., Medvedeva L.S., Opolchentsev A.M. (2022) Natural distillation of solutions and opal formation in closed vapor-liquid hydrothermal systems. *Geochem. Int.* **60**(13), 1391–1412.
- Berger G., Claparols C., Guy C., Daux V. (1994) Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long-term alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(22), 4875–4886.
- Bettermann P., Liebau F. (1975) The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contr. Mineral. Petrol.* **53**, 25–36.
- Bico J., Thiele U., Quéré D. (2002) Wetting of textured surfaces. *Colloids Surfaces A* **206**, 41–46.
- Campbell A.S., Fyfe W.S. (1960) Hydroxyl ion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica; a possible high temperature pH indicator. *Am. Miner.* **45**(3–4), 464–468.
- Carr R.M., Fyfe W.S. (1958) Some observations on the crystallization of amorphous silica. *Am. Miner.* **43**(9–10), 908–916.
- Chukhrov F.V. (1966) Present views on colloids in ore formation. *Intern. Geol. Rev.* **8**(3), 336–345.
- Dai S., Shin H., Santamarina J. (2016) Formation and development of salt crusts on soil surfaces. *Acta Geotechnica.* **11**(5), 1103–1109.
- Drummond S.E., Ohmoto H. (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.* **80**, 126–147.
- Ducasse T., Gourgietis A., Pringle E., Moynier F., Frugier P., Jollivet P., Gin S. (2018) Alteration of synthetic basaltic glass in silica saturated conditions: Analogy with nuclear glass. *Appl. Geochem.* **97**, 19–31.
- Elliston J. (2018) Hydration of silica and its role in the formation of quartz veins – Part 1. *Substantia.* **2**(2), 43–71.
- Elliston J. (2019) Hydration of silica and its role in the formation of quartz veins – Part 2. *Substantia.* **3**(1), 63–94.
- Flörke O.W. (1972) Transport and deposition of SiO₂ with H₂O under supercritical conditions. *Krist. Tech.* **7**(1–3), 159–166.
- Flörke O.W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. *Contr. Mineral. Petrol.* **80**(4), 324–333.
- Fournier R.O. (1977) Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics.* **5**(1–4), 41–50.
- French M.W., Worden D.R., Lee D.R. (2013). Electron backscatter diffraction investigation of length-fast chalcedony in agate: Implications for agate genesis and growth mechanisms. *Geofluids.* **13**(1), 32–44.
- Friedman S.R., Khalil M., Taborek P. (2013) Wetting transition in water. *Phys. Rev. Lett.* **111**(22), art. No 226101.
- Frondel C. (1982) Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz). *Am. Miner.* **67**(11–12), 1248–1257.
- Gíslason S.R., Heaney P.J., Veblen D.R., Livi K.J.T. (1993) The difference between the solubility of quartz and chalcedony: The cause? *Chem. Geol.* **107**(3–4), 363–366.
- Giozzo E. (2019) Variations on the silica theme: Classification and provenance from Pliny to current supplies. In: *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 20: The Contribution of Mineralogy to Cultural Heritage*. (eds. G. Artioli and R. Oberti). P. 13–85.
- Götze J., Möckel R., Pan Y. (2020) Mineralogy, geochemistry and genesis of agate—a review. *Minerals.* **10**(11), art. No 1037.
- Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994) NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys. Chem. Minerals.* **21**, 166–175.
- Gudbrandsson S., Wolff-Boenisch D., Gíslason S.R., Oelkers E.H. (2011) An experimental study of crystalline basalt dissolution from 2 ≤ pH ≤ 11 and temperatures from 5 to 75 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**(19), 5496–5509.
- Gysi A.P., Stefánsson A. (2012) Mineralogical aspects of CO₂ sequestration during hydrothermal basalt alteration — An experimental study at 75 to 250 °C and elevated pCO₂. *Chem. Geol.* **306–307**, 146–159.
- Heaney P.J. (1993) A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contr. Mineral. Petrol.* **115**(1), 66–74.
- Heaney P.J., Davis A.M. (1995) Observation and origin of self-organized textures in agates. *Science.* **269**(5230), 1562–1565.
- Hoshino K., Itami T., Shiokawa R., Watanabe M. (2006) A possible role of boiling in ore deposition: A numerical approach. *Resour. Geol.* **56**, 49–54.
- Howard C.B., Rabinovitch A. (2018) A new model of agate geode formation based on a combination of morphological features and silica sol-gel experiments. *Eur. J. Mineral.* **30**(1), 97–106.
- Kigai I.N. (2019) The genesis of agates and amethyst geodes. *Can. Mineral.* **57**(6), 867–883.
- Liesegang R.E. (1915) Die Achate. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 122 p.
- Lu Taijing, Sunagawa I. (1994) Texture formation of agate in geode. *Mineral. J.* **17** (2), 53–76.
- Manning C.E. (1994) The solubility of quartz in H₂O in the lower crust and upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58** (22), 4831–4839.

- Mazurek A., Pogorzelski S.J., Boniewicz-Szmyt K. (2009) Adsorption of natural surfactants present in sea waters at surfaces of minerals: Contact angle measurements. *Oceanologia*. **51**(3), 377–403.
- Merino E., Wang Y. (2001) Self-organization in rocks: occurrences, observations, modeling, testing – with emphasis on agate genesis. In: “*Non-equilibrium processes and dissipative structures in geoscience*”, Yearbook “Self-Organization”, Vol. 11 (eds. H.J. Krug and J.H. Kruhl). Duncker & Humblot, Berlin, 13–45.
- Mizutani S. (1970) Silica minerals in the early stage of diagenesis. *Sedimentology*. **15**(3–4), 419–436.
- Mysen B. (2022) Fluids and physicochemical properties and processes in the Earth. *Prog. Earth. Planet. Sci.* **9**, art. No 54.
- Moitra P., Houghton B.F. (2021) Porosity-permeability relationships in crystal-rich basalts from Plinian eruptions. *Bull. Volcanol.* **83**(11), art. No 71.
- Moxon T., Palyanova G. (2020) Agate genesis: A continuing enigma. *Minerals*. **10**(11), art. No 953.
- Nacken R. (1948) Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln. *Natur und Volk*. **78**, 2–8.
- Oehler J.H. (1976) Hydrothermal crystallization of silica gel. *Bull. Geol. Soc. Am.* **87**(8), 1143–1152.
- Okamoto A., Saishu H., Hirano N., Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**(13), 3692–3706.
- Ortoleva P., Chen Y., Chen W. (1994). Agates, geodes, concretions and orbicules: Self-organized zoning and morphology. In: *Fractals and Dynamic Systems in Geoscience* (ed. Kruhl J.H.). Springer, Berlin, Heidelberg, 283–305.
- Pabian R.K., Zarins A. (1994) Banded Agates – Origins and Inclusions. Educational Circular. No 12. University of Nebraska: Lincoln, NE, USA, 32 p.
- Phukan M., Vu H.P., Haese R.R. (2021) Mineral dissolution and precipitation reactions and their net balance controlled by mineral surface area: An experimental study on the interactions between continental flood basalts and CO₂-saturated water at 80 bars and 60 °C. *Chem. Geol.* **559**, art. No 119909.
- Plawsky J.L., Ojha M., Chatterjee A., and Wayner Jr.P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. *Chem. Eng. Commun.* **196**, 658–696.
- Plyasunov A.V. (2012) Thermodynamics of Si(OH)₄ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **77**, 215–231.
- Qazi M.J., Salim H., Doorman C.A. W., Jambon-Puillet E., Shahidzadeh N. (2019) Salt creeping as a self-amplifying crystallization process. *Sci Adv.* **5**(12), eaax1853.
- Ryzhenko B.N., Barsukov V.L., Knyazeva S.N. (2000) Chemical characteristics (composition, pH, and Eh) of the water-rock system: III. Pyroxenite-water and dunite-water systems. *Geochem. Int.* **38**(6), 560–583.
- Saar M.O., Manga M. (1999) Permeability-porosity relationship in vesicular basalts. *Geophys. Res. Letters*. **26**(1), 111–114.
- Schaefer D.W. (1989) Polymers, fractals, and ceramic materials. *Science*. **243**(4894), 1023–1027.
- Schmidt P., Slodczyk A., Le 'a V., Davidson A., Puaud S., Sciau P. (2013) A comparative study of the thermal behaviour of length-fast chalcedony, length-slow chalcedony (quartzine) and moganite. *Phys. Chem. Miner.* **40**, 331–340.
- Smirnov S.Z., Thomas V.G., Kamenetsky V.S., Kozmenko O.A., Large R.R. (2012) Hydrosilicate liquids in the system Na₂O-SiO₂-H₂O with NaF, NaCl and Ta: Evaluation of their role in ore and mineral formation at high *T* and *P*. *Petrology*. **20**(3), 271–285.
- Sparks R.S.J. (1978) The dynamics of bubble formation and growth in magmas: A review and analysis. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **3**, 1–37.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.-M. (2001) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chem. Geol.* **176**(1–4), 235–263.
- Tsuzuki Y., Ogasawara K. (1987) Dissolution experiments on albite and basalt glasses at various temperatures and their application to hydrothermal alteration in geothermal fields. *Geochem. J.* **21**(6), 261–281.
- Van Enckevort W., Los J. (2013) On the creeping of saturated salt solutions. *Cryst. Growth Des.* **13**(5), 1838–1848.
- Wagner W. and Pruß A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **31**(2), 387–535.
- Walger E., Mattheß G., Von Seckendorff V., Liebau F. (2009) The formation of agate structures: Models for silica transport, agate layer accretion, and for flow patterns and flow regimes in infiltration channels. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **186**(2), 113–152.
- Wang Y., Merino E. (1990) Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **54**(6), 1627–1638.
- Wedekind W., López-Doncel R., Dohrmann R., Kocher M. (2013) Weathering of volcanic tuff rocks caused by moisture expansion. *Environ. Earth Sci.* **69**, 1203–1224.
- White J.F., Corwin J.F. (1961) Synthesis and origin of chalcedony. *Am. Miner.* **46**, 112–119.
- Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *J. Sediment. Petrol.* **55**(3), 312–321.
- Williams L.A., Parks G.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, I. Solubility controls. *J. Sediment. Petrol.* **55**(3), 301–311.
- Zhang X., Ji L., He X. (2020) Gemological characteristics and origin of the Zhanguohong agate from Beipiao, Liaoning province, China: A combined microscopic, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic study. *Minerals*. **10**(5), art. No 401.

PHYSICO-CHEMICAL MECHANISMS OF FORMATION OF CONCENTRICALLY BANDED AGATES IN BASALTS: HYPOTHESES AND EXPERIMENTS

© 2025 V. A. Alekseyev^{a, *}, D. V. Korost^{b, **}, N. V. Stepanov^c, A. V. Mokhov^a, I. N. Gromyak^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Kosygina str., 19, Moscow, 119991 Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University,
Vorobyovy Gory, 1, Moscow, 119234 Russia*

^c*Moscow Automobile and Road Building State University,
Leningradsky Prospekt, 64, Moscow, 125319 Russia*

**e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru*

***dkorost@mail.ru*

Received June 8, 2024; revised October 3, 2024; accepted November 13, 2024

Based on the literature data, the main properties of agates and the conditions of their formation are summarized, and a critical analysis of the hypotheses of agate formation is performed. The hypothesis of layered deposition and crystallization of silica extracted from the host rock (in particular, basalt) turned out to be the most adequate. However, difficulties remained in explaining the movement of SiO₂ from the host basalt to the agate cavities, the causes of SiO₂ deposition, the role of phase transformations and the mechanism of banding formation. To clarify these issues, experiments were performed on the dissolution of basalt samples in water for 4 months at 300 °C. The formation of silica was noticeable only in experiments where the basalt sample was half submerged in water. In particular, amorphous silica (opal-A) was deposited in the pores and on the surface of the sample above the water level, which formed agate-like layered textures and was replaced in places by chalcedony. The experimental results are explained within the framework of the distillation hypothesis, which may be suitable for the formation of agates. The hypothesis combines the possibilities of SiO₂ transfer in low concentrations and SiO₂ deposition in high concentrations, and also explains the banding of agate by fluctuations in the balance of supply and consumption of dissolved silica in precipitation and phase transformation reactions.

Keywords: Earth Sciences, Geochemistry, Geology, Mineralogy, Petrology, Volcanology