

Предполагаемый механизм образования агатов платформенных зон на примере Среднего Поволжья

В.П. Моров

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия, E-mail: moroff@mail.ru

Предложен оригинальный механизм образования халцедонов и агатов платформенного генезиса путём прямого метасоматического замещения сульфатных образований в процессах диффузии кремнезёма через поры новообразованной мембраны. Уделено внимание процессу формирования их проявлений в Самарском регионе.

До сих пор не существует чётких представлений о генезисе платформенных агатов. Проявления этих своеобразных минеральных образований известны в немногих местах, в частности в Подмосковье и в окрестностях Самары. Самое раннее описание последних восходит к П.С. Палласу (1771). Хотя уже в то время самарские агаты были охарактеризованы как перспективное ювелирно-поделочное сырьё, интерес к ним в этом плане вновь возник лишь на рубеже XXI в. [1,2].

Отложения в регионе, заключающие кремнистые образования с преобладанием халцедоновых изолятов, относятся к лагунным фациям сосновской свиты поволжского горизонта казанского яруса пермской системы. Свита в целом выдержана по мощности (около 70 м) и сложена ритмичным чередованием сульфатных и карбонатных пород. Часто гипсы полностью выщелочены, а вмещающие доломиты брекчированы. Как в ниже-, так и в вышележащих горизонтах широко распространены кремнёвые образования иного типа, представляющие собой конкреции близдиагенетических кремней, однако халцедоновые изоляты в этих толщах практически неизвестны. На основе изучения более 20 известных и новых проявлений халцедонов на всей площади их распространения в Самарском регионе нами предложен специфический механизм, объясняющий резкое различие в кремнении близких формаций.

1. Халцедон

Халцедон в сложных агрегатах с участием друзового а-кварца всегда образует изоляты с чёткими границами, что указывает на различное их строение. Структура халцедона обычно представляет собой совокупность спиралевидных конструкций близгексагональной симметрии, имеющих внутренний канал. В целом, они ориентированы перпендикулярно поверхности нарастания [3].

По одной из известных моделей, халцедон образуется из олигомерных линейных цепей кремнезёма, существующих в растворе или состоянии

субколлоида. Считается, что преимущественное образование халцедона по отношению к другим минеральным видам кремнезёма есть температурный и концентрационный (по кремнезёму) фактор [4]. На деле, стабильность субколлоидных систем кремнезёма в большей степени контролирует электрохимический фактор, обеспечивающий электростатическое отталкивание поверхностных зарядов микрочастиц [5]. В свою очередь, принято, что последний фактор определяется исключительно рН [4]. Суперпозиция обоих факторов будет приводить к улучшению подвижности цепей и повышению их массы. Это должно препятствовать их хаотичному слипанию в опаловый агрегат и способствовать укладке в структуры халцедона.

Мы считаем, что реализован менее громоздкий механизм. На участках контакта пресных кремнезёмсодержащих вод с минерализованными образуется первичная силикатная мембрана. Транспортировка кремнезёма в зону роста с самого начала приобретает характер диффузионного порового (осмотического) процесса. Известно, что истинный раствор кремнезёма существует в основном в виде очень слабой и малоустойчивой ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 . На выходе из каждой поры мембраны он попадает в барьерную зону с иной средой, ухудшающей устойчивость, что вызывает отложение. При небольшой скорости диффузии оно произойдёт предпочтительно на внешнем краю поры за счёт конденсации с гидратированной поверхностью уже отложенного кремнезёма. Устанавливается термодинамически контролируемый процесс закономерного роста объекта в виде нанотрубки, совершенно аналогичный процессу роста кристалла. Внутреннюю поверхность нанотрубки можно рассматривать как своего рода «антикристалл». По каналам нанотрубок (микроструктурным) относительно легко происходит диффузия питающего раствора сквозь мембрану любой толщины.

Вообще, для агатов в базальтах гипотеза просачивания исходного раствора в образующую ка-

¹ Публикуется в порядке дискуссии (примечание редактора)

меру по капиллярам вмещающей породы была высказана ещё В. Хайдингером (1849), но она не получила общего признания и не объясняет механизма процесса. Мы объясняем стабильность микроструктурных каналов стремлением к кристаллохимической упорядоченности строения нанотрубок, в совокупности с электрохимическими параметрами коллоидной системы. Первое приводит к местной перекристаллизации (или залечиванию) на грубодефектных участках. Поскольку диаметр растущей нанотрубки способен флуктуировать, то более устойчивый, правильный и быстрый её рост будет наблюдаться при наличии винтовой дислокации. Структурой нанотрубки кремнезёма, имеющей близгексагональную симметрию, будет являться почти ненапряжённая пространственно спираль с минимальным шагом 18 (т.е., $\text{Si}_{18}\text{O}_{18}$), имеющая внутренний диаметр около 0.95 нм. С увеличением диаметра спирали, с одной стороны, будет расти проницаемость канала (рис. 1), с другой - снижаться устойчивость конструкции и возрастать дефектность строения. Кроме того, в очень толстых трубках зона контакта растворов может смещаться внутрь трубки, что неминуемо приведёт к её зарастанию. При этом нарастание упорядоченного агрегата внутри трубки не может приводить к полному её зарастанию по кристаллохимическим причинам - из-за ухудшения соответствия кривизны внутренней поверхности трубки геометрии кристаллической решётки кварца. Диаметр растущего канала стабилизируется также постоянной скоростью потока.

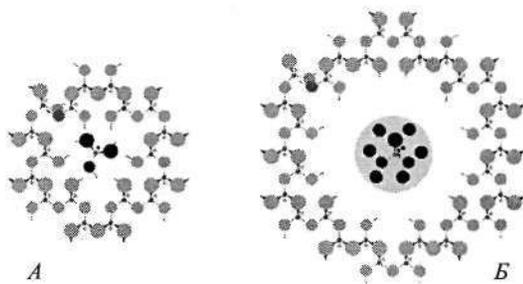


Рис. 1. Сечение идеальных нанотрубок кремнезёма: А - $\text{Si}_{18}\text{O}_{18}$. В ионизированный канал умещается ион мономерной кремнекислоты без гидратной оболочки; В - $\text{Si}_{30}\text{O}_{30}$. Диаметр канала позволяет свободно войти в него иону кремнекислоты в однослойной гидратной оболочке

Вторая причина связана с одноимённым поверхностным зарядом субколлоидных частиц и гидратированных функциональных групп на стенках нанотрубки. Этот фактор вызывает вследствие электростатического отталкивания вытеснение мелких частиц, втянутых в трубку, к её оси, в то время как градиент концентрации, возникающий в процессе вывода кремнезёма из раствора - их продавливание вдоль оси в зону осаждения. Принципиально, ничто не препятст-

вует прохождению через канал и неразветвлённых олигомерных цепей поликремниевых кислот, однако вход относительно длинных фрагментов в канал геометрически затруднён. Скорость роста параллельных трубок регулируется разностью электрических потенциалов исходного и конечного растворов: чем короче трубка, тем интенсивнее работает «насос». Соответственно наблюдается мощная тенденция к выравниванию длины нанотрубок (рис. 2).

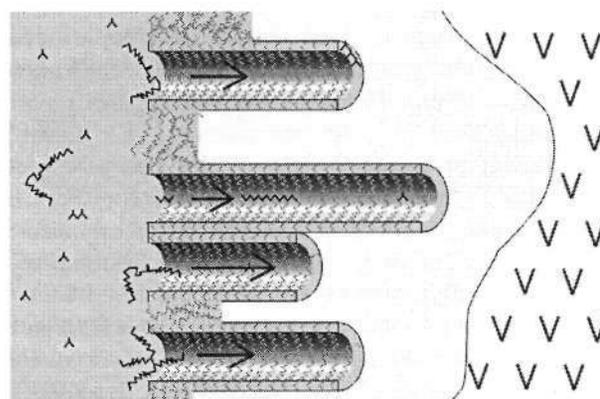


Рис. 2. Схема роста нанотрубок халцедона на контакте кремнекислого (слева) и сульфатного (по центру) растворов. Справа - выщелачиваемое гипсовое ядро

Так же, как и для нормальных кристаллов, в описываемой системе энергетически выгодными являются более упорядоченные структуры, в данном случае - система нанотрубок. Сочетание характеристической сферической симметрии халцедоновых агрегатов с симметрией цилиндров, образующих текстуру, хорошо согласуется с положениями работы [6]. Поскольку заполнение промежутков между нанотрубками идёт менее регулярно, там сохраняются крупные продольные поры.

На всех исследованных коренных проявлениях региона халцедоновые тела не просто ассоциируют с гипсом, но всегда замещают его. Халцедоновые тела могут залегать как в гнёздах в огипсованных карбонатных породах, так и непосредственно, на поверхности гипсовых пластов и даже внутри их. Поскольку эти тела с достаточной полнотой повторяют структуру отдельных ячеек гипса или включают в себя совокупность нескольких ячеек, то можно говорить только о метасоматическом замещении. Движущей силой процесса в данном случае могло бы явиться значительное снижение рН среды, однако в платформенных условиях такое может быть масштабно обусловлено либо подъёмом закисленных глубинных вод, либо близповерхностным окислением пирита или органического вещества. В первом случае халцедоны не были бы приурочены к отдельному горизонту, к тому же их количество росло бы с глубиной. Во втором - образующиеся

в результате ультракислые воды высокоагрессивны и приводят к сильной миграции и масштабному переотложению железа [7]. Однако непосредственной связи между окислением пирита и степенью лимонитизации близхалцедоновых зон зачастую не отмечается. Это может указывать на иной источник кремнезёма, нежели гипергенные процессы в вышележащих глинистых толщах.

Геохимический барьер, контролирующий процесс роста халцедоновых тел, обусловлен не только фактором кислотности среды. Максимум термодинамической (истинной) растворимости кремнезёма, вследствие существования сложного химического равновесия между растворами поликремневых кислот и агрегированными частицами, приходится на область рН 2-3. Как при высокой кислотности большем закислении раствора, так и при повышении рН среды усиливаются процессы поликонденсации, приводящие к образованию золь, далее постепенно переходящего в гель. Сильнее всего на эту изоэлектрическую точку влияет фактор ионной силы - присутствие заряженных ионов в растворах солей (так, по этой причине в морской воде растворимость кремнезёма во много раз ниже, чем в пресной).

Мы считаем, что образованию халцедоновых тел отвечает следующий механизм. В непосредственной близости от поверхности гипсовой отдельности при медленном водообмене растворы будут почти насыщенными по сульфату кальция (ок. 2 г/л при 20 °С). Такой раствор обладает значительной ионной силой и поэтому довольно резко изменяет электрохимические параметры среды, особенно сильно влияя на многозарядные ионы поликремневых кислот. По этой причине имеет место парадокс: окремнение легче всего происходит не в массе вмещающих карбонатных пород (как это обычно бывает при закислении в них отдельных зон), а рядом, в сульфатных толщах, почти водонепроницаемых и инертных по отношению к кислым водам всех типов.

Замещение гипса под действием несущих кремнезём поверхностных вод идёт близ поверхности гипсового ядра, начинаясь от глинисто-карбонатных просечек и постепенно, по мере растворения ядра, перемещаясь вглубь. Судя по всему, проход сульфатных растворов через поры (каналы волокон) халцедона во встречном направлении затруднён либо вообще невозможен по электрохимическим (менее вероятно, стерическим) факторам, т.е. мембрана является ионселективной. В случае замкнутого (внутрижеодного) пространства дренаж сульфатного раствора происходит по трещинам и другим крупным дефектам. О слабой проницаемости для него бездефектного халцедона говорят и реликты гипсовых ядер, часто встречающиеся внутри отдельных ячеек мелкоячеистого халцедона. Таким образом,

для стабильного роста секреции по предложенному механизму достаточно одного - отводящего - макроканала. Поскольку через него уходит обеднённый кремнезёмом раствор, зарастание отсутствует. По прежним представлениям, для массообменных процессов в секрециях кремнезёма необходимо наличие не менее двух каналов [8].

По нашему мнению, очень важно, что концентрационный барьер в зоне гипсовой отдельности является местным. Процесс окремнения здесь не нуждается в постоянном притоке сульфатных вод извне. Вода свободно проходит сквозь барьер и после избавления от кремнезёма служит новой порцией растворителя гипса с поверхности. Такая система обладает высокой стабильностью. Если скорость протекания вод через гипсы велика, то образующийся коллоид может быть унесён и позднее отложен в виде геля, формируя опаловый материал секреционных кремней.

2. Агат

При образовании агата отличием является периодичность отложения кремнезёма в рамках отдельного тела. Приведённые в монографии [9] для агатов из эффузивов данные по заметным скачкам содержания элементов-примесей (Ca, Mg, Fe) между соседними зонами ранее позволили нам выдвинуть гипотезу роста агатового тела за счёт последовательного налипания подвижной силикатной мембраны на матрицу [5]. Однако при испытании двух образцов самарского агата на градиент содержания элементов-примесей методом РФС не обнаружено ни различия между зонами, ни вообще заметных примесей к кремнезёму. То есть катионы в формировании концентрической зональности платформенных агатов участия не принимают.

Мы считаем, что при образовании агатов формации реализован следующий механизм. Несущие кремнезём пресные воды при движении через проницаемые породы (в т.ч. по карбонатно-глинистым просечкам в гипсовой залежи) начинают выщелачивать поверхность гипсового ядра, в отгороженной новообразованной мембраной зоне концентрации растворённого гипса быстро вырастают до максимальных значений. Возникает самоподдерживающаяся система, благоприятная для отложения халцедона, которое под воздействием внешних по отношению к системе факторов (циклических по климатическим условиям) является периодически послойным. При изменении результирующего действующего фактора (температуры, концентрации кремнезёма, солей, углекислоты и др.) отложение либо прекращается вовсе, либо концентрация кремнезёма в питающих водах падает ниже пороговых значений образования субколлоидных частиц, и на халцедоновой по-

верхности отлагается зона друзового кварца. По мере утолщения агатового выполнения диффузия кремнезёма замедляется и рост кварца становится предпочтительнее, толщина друзовых зон возрастает, а кристаллиты кварца в них укрупняются. Зональность структуры не обязательно связана с чередованием халцедоновых и друзово-кварцевых слоев. В зависимости от параметров среды плотность укладки агрегата будет различаться, а это может приводить к изменению оптических свойств.

Из-за особенностей строения и залегания гипсовых отдельностей и расположения просечек агатовые тела в сульфатно-карбонатных породах обычно имеют специфическую текстуру (заметно отличающуюся от агатов из эффузивов) и зачастую множество генераций. Поскольку отдельные крупные ячеи гипса часто обладают плоской или вогнутой поверхностью, образующиеся агаты могут иметь вид выпуклых нарастаний - так называемых «конкрециосекреций», существованию которых ранее не имелось объяснения. Согласно же описанному механизму, исчезает различие между направлениями роста халцедонового слоя вовнутрь и вовне, т.е. между конкрециями и секрециями.

В ряде случаев центральные зоны агатовых отдельностей - как правило, вблизи просечек - сложены секреционным кремнем. По всей видимости, при образовании таких тел сначала откладывается опаловый материал в готовых пустотах выщелачивания внутри гипсовых пластов. При этом поступление золя поликремневых кислот идёт через карбонатно-глинистую просечку, которая сохраняется в пустотах в виде «моста», будучи армированной окремнением в первую очередь. После заполнения пустоты гелем кремнезёма водообмен затрудняется. В пограничной с неразмывтой поверхностью гипса зоне начинается нарастание агатовой зоны на кремневое ядро; как правило, оно завершается окварцеванием внешней поверхности агатового тела. Широкие плоские фрагменты этих инверсионных образований часто встречаются в аллювиально-делювиальном щебне.

3. Региональный процесс формирования проявлений

В свете изложенного, региональный процесс формирования проявлений платформенных агатов Средней Волги представляется в следующем виде. В конце пермской эпохи в условиях лагуновых бассейнов в аридном климате произошло образование ангидритовых залежей. Образованные при регидратации последних пласты гипсов ячеистого строения и гипсовые ядра в доломитах составили матрицу для позднейшего окремнения.

Начавшиеся по мере гумидизации климата в триасовую и резко усилившиеся в нижнеюрскую эпоху карстовые процессы привели к образованию карбонатного и сульфатного карста. Процесс окремнения в толщах проходил параллельно карстовому. При этом образование халцедонов шло исключительно в зонах сульфатного карста как результат прямого метасоматического замещения гипса. В общем случае, окремнению в большей степени должны подвергаться сульфатные горизонты, залегающие выше, однако временами решающим является влияние иных факторов (размер зёрен, трещиноватость пластов, проницаемость массы гипсов и прослоек в них и др.). Любопытно, что окремнение нигде не отмечено нами в огипсованных песчаниках.

Гипс, образованный при регидратации ангидритовых конкреций, по отношению к первичному гипсу более предпочтителен как предшественник псевдоморфоз кремнезёма, так как обладает наименьшей проницаемостью ядер при относительно хорошей доступности их поверхности для водообмена. Это приводит к формированию геохимического барьера непосредственно в пласте, а не в ореоле размывания сульфатов во вмещающих пластах пород. Признаков прямого замещения ангидрита по описанному механизму на проявлениях не обнаружено.

Нижняя граница распространения халцедоновых образований, по всей видимости, привязана к базису наиболее мощной - предакчагыльской - эрозии. Характерно, что окремнение в сульфатных горизонтах отсутствует вблизи вершины наиболее приподнятой части Жигулёвского вала (Соколы горы), где верхние толщи гидрогеологически безводны.

Конечная стадия регионального процесса связана с поступлением кремнезёма из удалённых источников и может быть весьма длительной. Полное его завершение может быть связано только с окончательным выщелачиванием сульфатных образований на местности.

Заключение

Предлагаемый нами механизм образования агатов в карбонатно-сульфатных толщах Русской плиты хорошо согласуется с геологическими условиями региона и наиболее полно объясняет ряд явлений, характерных именно для агатов платформенного генезиса. При этом не обнаружено каких-то признаков, указывающих на геологическую уникальность описываемого механизма окремнения. По-видимому, он может быть реализован для других сульфатно-карбонатных отложений.

Благодарности: Ю.В. Яшунскому (ФГУНПП «Аэрогеология», Москва), Ю.Н. Гончарову и А.С. Пилипцу (ООО «Нефрит», Самара).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фёдоров А.А., Пригода Н.Н., Суриков Е.Я.* Полезные ископаемые Самарской области. Твёрдые неметаллические. Подземные воды. Углеводороды. - Самара: Изд. дом «Агни», 2008. - 168 с.
2. *Моров В.П., Небритое Н.Л., Сидоров А.А.* Волжский агат // Самарская Лука. - 2002. - № 2. - С. 34-39.
3. *Годовиков А.А.* Минералогия. - М.: Недра, 1983. - 647 с.
4. *Peter J. Heaney.* A proposed mechanism for the growth of chalcedony // Contrib. Mineral. Petrol. - 1993. - V. 115.— P. 66-74.
5. *Моров В.П.* Роль мембран при образовании агатов // Природа. - 2000. - № 1. - С. 52-61.
6. *Степанов В.И.* Структуры и текстуры минеральных агрегатов, образующихся в свободном пространстве пустот // Спелеология в России. - Вып. 1. - М., 1998. - С. 70-91.
7. *Новиков И.А.* Батские коры выветривания Московской области. - М.: Реальное время, 2011. - 56 с.
8. *Слётов В.А.* К онтогении жеод кремнезёма из каменноугольных отложений Подмосковья // Очерки по генетической минералогии. - М.: Наука, 1976. // <http://mindraw.web.ru>.
9. *Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г.* Агаты. - М.: Недра, 1987.-368 с.

УДК 556.3+556.5
Г36

Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы
Г36 Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. - Томск: Изд-во НТЛ, 2012.
-496 с.

ISBN 978-5-89503-507-8

В сборнике представлены доклады Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, посвященной исследованию фундаментальных проблем гидрогеохимии. В нем отражены важнейшие результаты работ, выполненных научными, вузовскими и производственными коллективами по следующим направлениям: теоретические вопросы взаимодействия воды с горными породами, моделирование процессов взаимодействия в системе вода - порода, экспериментальное изучение этих процессов, геохимия пресных вод, система вода - порода в условиях зоны гипергенеза, геохимия минеральных и термальных вод, геохимия ландшафтов, почв и органического вещества, геохимия соленых и рассольных вод. Материалы конференции представляют интерес для широкого круга специалистов, занимающихся разнообразными вопросами гидрогеологии, геологии, гидрогеоэкологии, гидрогеохимии, преподавателей и студентов.

УДК 556.3+556.5

Редакционная коллегия:

д.г.-м.н. С. Л. Шварцев (председатель)
академик В. И. Осипов
д.г.-м.н. Б. Н. Рыженко
д.г.-м.н. Л. П. Рихванов
д.г.-м.н. О. Г. Савичев
д.г.-м.н. О. В. Чудаев
к.г.-м.н. Н. В. Гусева (секретарь)

СПОНСОРЫ:

Российский фонд фундаментальных исследований

Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ISBN 978-5-89503-507-8

© Томский филиал Института нефтегазовой геологии
и геофизики им. А.А. Трофимука, 2012

© Национальный исследовательский Томский поли-
технический университет, 2012

© Дизайн, оформление. Изд-во НТЛ, 2012