**Предполагаемый механизм роста халцедона**

Peter J. Heaney, Принстонский Университет.)

**Резюме.**

Структурные различия, отличающие халцедон от макрокристаллического кварца, предполагают, что во время роста этих двух форм кремнезёма действовали разные механизмы кристаллизации. Хотя парагенезис халцедона вызвал отчетливые расхождения исследователей, обзор прежних работ наводит на мысль, что халцедон может осаждаться из слабо насыщенныых растворов при относительно низких температурах (менее 100/С).Эти условия отложения предполагают модель кристаллизации с участием сборки короткоцепных линейных полимеров через мостиковые мономеры кремнезема. Эта сборка происходит по механизму спирального роста, активированного винтовой дислокацией с b=n/2[110], где n - целое число. Предполагаемая модель может объяснить многие особенности халцедона, наблюдаемые на макроструктурном уровне, как то: 1) направление удлинения волокон скорее по[110], чем по[001]; 2) периодическое скручивание волокон халцедона вокруг[110]; 3) высокая плотность двойникования по бразильскому закону; 4) обычное срастание моганита с халцедоном.

**Введение.**

Из-за широкого распространения в близповерхностных породах халцедон оказался важным индикатором ряда геологических процессов. Fournier(1977) и Аrnorrson(1977) установили, что халцедон - геотермометр для гидротермальных растворов, а Gislason et al.(в печати) исследовали халцедон как модель соотношений между растворимостью и размерам частиц. С некоторыми ограничениями, седиментологи установили, что lenght-slow халцедон может быть свидетельством об исчезнувших эвапоритах (Folk and Pittman, 1971; Hatter, 1989). Агаты могут состоять частично или целиком из халцедона, и теории образования агата предложены во множестве статей в профессиональных и любительских журналах. В последние годы агат привлек внимание как возможное проявление процессов самоорганизации в геологических объектах (Wang A. Merino, 1990).

Факторы, ведущие к осаждению кремнезема в микроструктурной волокнистой форме, понимаются недостаточно, частично как следствие ее природного изобилия. Халцедон растет в газовых пузырях как в кислых, так и в основных извержениях; он заполняет швы и пустоты в интрузивных и метаморфических породах; и замещает предшествующие минералы в осадочных породах. Это разнообразие условий роста почти не ограничивает его парагенезис. Аналогично, попытки синтезировать халцедон оказались успешными многими различными путями. Среди предтеч искусственно полученного сферолитового кремнезема - природный обсидиан (см. Frondel, 1962), трубы из кремнеземного стекла (White and Corvin, 1961), силикагель (Оehler, 1976) и опал-А (см. обзор о парагенезисе опала Williаms et аI., 1985.).

Большинство исследований происхождения халцедона сосредоточено на температуре кристаллизации и химии осаждающей жидкости. Поскольку полевые работы и экспериментальные синтезы не полностью решили эту проблему, данная статья подходит к образованию халцедона почти исключительно в структурной перспективе. Последние исследования халцедона с использованием порошковой рентгенодиффракции и ТЕМ (Graetstch et al, 1987; Неаney а. Роst, 1992; Hеапеу еt аl. в печати) обнаружили разнообразие и плотность дефектов, необычные для идеального а-кварца. Эти дефекты можно интерпретировать как скрученные структурные состояния - последствия быстрого роста. Как таковые, они могут строго ограничивать механизм образования халцедона, и по ним можно предположить характер предшествующей жидкости.

**Номенклатура кремнезема.**

Халцедон - название разновидности, которое в прошлом употреблялось довольно свободно,но в данной статье термин относится только к микрокристаллическому (менее 1 мкм) волокнистому кремнезему, следуя классификации ger.Florke et al. (1991). Так как агат состоит в основном из концентрически-зонального сферолитового волокнистого кварца, он считается подразновидностью халцедона. В отличие от него, кремень - равномернозернистая форма микрокристаллического кварца, и опал содержат разные количества аморфного кремнезема, тридимит и кристобалит. Следовательно, кремень и опал - другие разновидности кремнезема.

Облики кремпезема полностью описаны Фронделом(1962). Не-агатовый халцедон - почковидный или сталактитоподобный, с восковым просвечиванием, мало или совсем не пигментированный. В агатах же текстуры могут быть крайне сложными. Агаты обычно встречаются в виде круглых или миндалевидных жеод в газовых пузырях в вулканической вмещающей породе, и в поперечном разрезе обнаруживают концентрическую кристаллическую текстуру. Хотя агаты впечатляют текстурным разнообразием, последовательность кристаллизации обычно выражается следующим образом: сферолиты халцедона зарождаются в отдельных точках вдоль стенки пустоты, и микрокристаллические волокна тянутся к центру пузыря. При росте эти сферолиты соединяются, образуя единый слой, параллельный стенке пустоты; такой тип халцедона известен как выстилающий. За этими слоями радиально-волокиистого кремнезема может следовать мелкозернистый кварц (менее 1 мкм, собранный в горизонтальные слои, известный в народе как оникс. И выстилающий халцедон, и горизонтальный кварц могут быть сильно пигментированы такими оксидами, как гематит и пиролюзит. Наконец, выстилающий халцедон и горизонтальный кварц часто уступают грубозернистому друзовому кварцу. Эта последовательность текстур может повторяться в одной жеоде несколько раз, и люобая из них может отсутствовать в данной последовательности. Однако почти у всех агатов один общий признак: когда присутствуют и волокнистый, и друзовый кварц, волокнистый почти всегда обволакивает друзовый (Сунагава и Охта, 1976; Макферсон, 1989).

**Происхождение халцедона: предыдущая работа.**

Дискуссии об отложениях халцедона обычно фокусировалась на двух связанных между собой вопросах:

1) При какой температуре образуется природный халцедон?

2) Каков химизм предшествующей жидкости?

**Температура осаждения.**

Доводы в пользу относительно высоких температур кристаллизации халцедона обычно исходят из допущения, что растворы, из которых осаждается халцедон, возникают во время отделения летучих из глубоких магм (Супагава и Охта, 1976;Флёрке и др., 1982; Бурхардт, 1986). Считается, что эти растворы текут импульсами, как гейзеры, и отлагают халцедон равномерными слоями внутри газовых пузырей в ответ на падение давления при поступлении растворов в открытые полости. Из этой гипотезы следует, что повторное отложение, характерное для выстилающего халцедона, происходит от гидроротермальной пульсации. В подтверждение высоких температур приводятся эксперементальные синтезы халцедона: Уайт и Корвин (1961) при 400гр. и 340бар; Олер (1976) - при 100 - 300гр.; Кастнер (1980) - при 150 - 240гр. Вдобавок Блакенбург и Бержкер (1981) предполагают температуры образованиия агатового халцедона выше 375гр, основываясь на геотермометре кристаллитного размера.

Наряду с этим можно отметить, что экспериментальные синтезы халдедона как правило выполняются при повышенных температурах для того, чтобы сократить длительность процесса. Таким образом, эксперименты не исключают возможности образования халцедона в более холодной обстановке. Изучение изотопов кислорода в юрских агатах из вулканитов Кару в Намибии (Харрис, 1989) указывает температуру отложения в пределах 26 - 169гр. Харрис (1989) оказывает предпочтение 120гр., но Сондерс (1990) считает, что более реальна для юрского периода температура З9 - 85гр. Повторный анализ этих данных и отсутствие буквального свидетельства кипения привело результаты Харриса в полное соответствие с исследованием Фаллика и др.(1985) стабильных изотопов, которое указывает для осаждения халцедона в шотландских агатах 50гр. из жидкости, по крайней мере частично состоящей из метеорной воды. Обычное нахождение халцедона с низкотемпературными глинами кажется говорит в пользу возможности осаждения халцедона при IООгр. или ниже. Хардер (1993) отмечает, что зеленая корка на многих агатах состоит из селадонита, глауконита и бертьерита, а Ингерсон (1953) описывает халцедоновые миндалины из третичных андезитов в тесной ассоциации с желваками, содержащими кальцит, сапоцит и монтмориллонит. Аналогично, халцедон в окремнелых миоценовых кораллах встречается с сингенетичным палыгорскитом (Стром и др., 1981).

Таким образом, хотя даже лабораторньне синтезы халцедона обычно проводились при температурах выше 15Огр., множество прямых аналитических данных указывает, что по крайней мере в некоторых случаях халцедон образуется из жидкостей, состоящих частично или главным образом из "метеорной воды".

**Предшественник - гель или раствор?**

Представление, что халцедону предшествует вязкиий гель кремнезема, предложено по крайней мере еще Лизегангом(1915), успешно имитировавшим в искусственных гелях цветную полосчатость, характерную для природных агатов. К тому же особенности, напоминающие деформацию мягкого тела, заставили многих ученых постулировать студневое происхождение халцедона. Так, луковицеобразные расширения, примыкающие к стенкам пустот (проводящие каналы) и "фортификационные структуры" были приписаны искривлениям пластичной среды (Шоуб, 1955; Ландмессер, 1988; Моксон, 1991). Более того, неправильные формы некоторых агатов и просвечивающие халцедоны толковались как свидетельства вязкого предшественника (Гарлик и Джонс, 1990). Халцедон был искусственно синтезирован из гелей и опалов (напр., Олер, 1976; Кастлер,1980), и хитроумная модель динамической кристаллизации халцедона заключает, что коллоид - предшественник агатовой жеоды - содержит 1г. SiО2 в куб.см. геля (Ванг и Мерино, 1990). При плотности кремнезема 2,2 г./кв.см. такой кремнеземный ком содержал бы 64,7 вес.% SiO2.

C другой стороны, многие наблюдения говорят против возможности коллоидного предшественника. Электронная микроскопия Ландмессера(1988) показала, что настоящие кольца Лизеганга в агатах очень редки. В самом деле, показательно, что Лизеганг смог воспроизвести агатовый рисунок в гелях кремнезема, но не в твердом кремнеземе. Целость полосчатости теряется во время высыхания (Фрондел, личн.сообщ.). Аналогично, узоры, наблюдаемые в проводящих каналах, не противоречат той роли, которая им приписывалась изначально как каналов для притока осаждающей жидкости. Обычно эти каналы повторяют в миниатюре всю последовательность агата, и слои, ближние к устьям, в двумерных срезах сужаются. Более того, многие исследователи показали, что зубчатые корки многих жеод типа цветной капусты - на самом деле псевдоморфозы по ангидриту (Чаунс и Элкинс, 1974; Миликен, 1979;Малиава,1987).

Нахождение вязких гелей кремнезема во вмещающей породе также выглядит проблематично. Предположение Бланкенбурга и Бергера (1988), что кремневые ксенолиты могут пережить испытание захоронением, плавлением окружающей породы и извержением без того, чтобы раствориться или как-то иначе разрушиться, выглядит физически неправдоподобным. Если кремнезем не оказался первоначально во вмещающей породе, то должен быть привнесен. Однако, как правило, узкие проточные каналы во вмещающей породе очевидно помешали бы течению густого геля в открытые газовые полости. К тому же пустоты, уже заполненные кремнеземом, должны стать физическим барьером к следующим вторжениям вязких жидкостей, но агаты, обладающие повторной полосчатостью халцедона и друзового кварца, вполне обычны.

К тому же кремнеземные гели обычно не превращаются непосредственно в халцедон. Многочисленные исследования диагенеза абиссальных морских илов (см. Уильямс и др., 1985) показывают, что последовательность кристаллизации включает промежуточный опал-А и опал-СТ. Эти кремнеземные фазы не наблюдаются в радиально-волокнистом халцедоне даже на микроскопическом уровне (Новак, 1947; Миджли, 1951; Фрондел, 1962). Опаловые фазы можно наблюдать в слоях оникса (Греч и др., 1985), но этот минерал - равномернозернистый кварц, а не радиально-волокнистый. Более того, преобладающие экспериментальные данные указывают, что диагенез опала-СТ в халцедон - это не переход твердое-твердое; вместо этого он, кажется, включает растворение кристобалита и повторное осаждение халцедона (Мизутани, 1966; Стейн и Киркпатрик, 1976; Уильямс и Крерар, 1985; Кейди и Уенк, 1989).

**Структурные различия халцедона и кварца.**

Предыдущий обзор полевых и экспериментальных результатов предполагает, что по крайней мере в некоторых случаях халцедон образуется из невязких жидкостей при относительно низких температурах. Однако противоречий в интерпретации достаточно, и их можно отнести за счет скудости прямых свидетельств о кристаллизации халцедона. С помощь последних исследований микроструктурных расхождений между идеальным кварцем и халцедоном получены дополнительные ограничения и может быть предложена модель образования халцедона, не противоречащая предыдущим исследованиям.

Опыты по порошковым рентгенодифрактограммам, выполненные раннее в этом столетии, наводят на мысль о структурной идентичности халцедона с а-кварцем (Уошберн и Навиас, 1922; Новак, 1947), а ведущие ученые принимают различия между кварцем и халцедоном как в основном текстурные. Однако последние исследования инфракрасных спектров (Фрондел, 1982; Греч и др., 1985), рентгеновской диффракции (Греч и др., 1987; Хини и Пост, 1992) и электронной микроскопии в проходящем свете (Мие и др., 1984; Хини и др. в печ.) показали характеристики состава а структуры, которые отличают халцедон от макрокристаллического кварца. Эти отличия заключаются в следующем:

1. Халцедон содержит 1-2 вес. % воды. Из этого количества Флёрке и др.(1982) примерно половину относят к молекупярной воде интерстиций, а половину - к структурным силанол-группам SiОН.

2. Волкна халцедона обнаруживают волнистость с периодом около 1 мкм. вдоль волокна. Фрондел(1982) полагает, что эта волнистость есть перемежающиеся зоны высокого и низкого содержания гидроксила.

З. Волокна удлинены вдоль[110], тогда как призматический кварц растет параллельно(Мишель-Леви и Мюнье-Шальма,1892; Фрондел,(1978).

4. Волокна халцедона скручены вокруг оси волокна (Мишепь-Леви и Мюнье-Шальма, 1892; Фрондел, 1978). Совместный поворот вокруг оптической оси "с" вдоль направления волокна имеет результатом волнистое погасание, если смотреть со скрещенными николями в петрографический микроскоп.

5. Волокна халцедна содержат очень высокую плотность плоскостных дефектов, параллельных [101] и, возможно, [011]. Эти плоскости дефектов отделяют плиточки левых и правых индивидов толщиной 1ООА в бразильском двойниковании.

6. Халцедон тесно срастается с другой фазой микрокристаллического кремнезема - моганитом (Греч и др., 1987; Хини и Пост, 1992). Моганит можно представить как производное кварца, где ламели правого кварца перемежаются с ламелями левого на уровне элементарной ячейки. Эти ламели ограничены [101], и в отличие от бразильских двойниковых дефектов, описанных выше, колебания строго периодичны (Мие и Греч, 1992).

7. Кристаллы халцедона обладают сверхструктурами, соответствующими 3-, 4- и 5- кратным первичным трансляциям а-кварца (Хини и др. в печ.). Хини и др. предполагают, что эти сверхпериодичности возникают от местного размещения структурного водорода.

Вероятно, как следствие всех этих или некоторых различий н наблюдаются поразительные несоответствия в физических свойствах халцедона и сплошного кварца. Например, показатели преломления ниже, чем у кварца, и халцедон может выглядеть двуосным (Мишель-Леви и Мюнье-Шальма 1892; Фрондел 1962). Халцедон более растворим в воде, чем кварц (Фурнье и Роу, 1966; Уолтер и Хелджсон, 1977), он более энергично реагирует в присутствии щелочных жидкостей (Бин и Трегонинг, 1944; Пелто, 1956). Наконец, сингония халцедона кажется не тригональной, а моноклинной или триклинной (Хини и др. в печ.).

**Предполагаемый спиральный механизм роста халцедона.**

Структурный анализ дефектов, характеризующих волокннстый кремнезем, наводит на мысль, что халцедон растет по механизму спирального роста, запускаемому винтовой дислокацией с вектором Бюргерса b=n/2[110], где n - целое. При этом винтовые дислокации создают в кристаллах постоянный выступ для присоединения растворенного вещества растущей гранью; как следствие, слиральный рост обеспечивает кинетически предпочтительный механизм для роста кристалла из растворов при низких пересыщениях (Франк, 1949; Верма и Кришна, 1966). Этот относительно простой механизм роста успешно объясняет ряд дефеКтОВ, свойственных халцедону.

Направление удлинения.

Совершенно очевидно, что модель объясняет необычное направление удлинения волокок халцедона. Теория цепей из периодических узлов предсказывает, что кварц должен быть удлинен по [001] в соответствии с прочной спиральной цепью из тетраэдров, параллельной "с" (Хартман, 1959). Однако спиральный механизм роста диктует рост кристалла параллельно направлению вектора Бюргерса, производя посредством этого вискеры или волокна. Таким образом, вектор Бюргерса n/2[110] в халцедоне дает волокна, удлиненные по [110].

Сручивание волокон.

Органические сферолиты обычно показывают в поляризованном свете волнистое погасание, очень похожее на Runzelbanderung халцедона. В обоих веществах такое оптическое поведение является следствием регулярного cкручивания вокруг оси волокна. В органических сферолитах причиной скручивания считают винтовые дислокации (Боуи, 1979; Янг, 1981), и весьма похоже, что это вероятная причина скручивания волокон халдедона (Фрондал, 1978). Скручивание возникает из-за поля скручивающих напряжений, связанного с винтовой дплокацией (Эшелби, 1953; Веблен и Пост, 1983), а степень скручивания - функция как величины вектора Бюргерса, так и плотности дислокаций. Стало быть, этот механизм может легко объяснить широкие вариации (от 20 мкм до 300 см), наблюдаемые в периодах скручивания халцедона. Наоборот, предположение Ванга и Мерино (1990), что скручивание вызывает Аl, не имеет очевидного структурного обоснования и не объясняет, почему не скручены многие кристаллы дымчатого кварца, содержащие повышенные количества Аl.

Бразильское двойникование и врастание моганита.

При рассмотрении проекций вдоль оси "с" энантиоморфных бразильских двойников а-кварца, кроме цепей тетраэдров, завивающихся вокруг оси "с", эти структуры содержат цепочки тетраздров, тянущиеся параллельно [110], и два направления, связанные с [110] винтОвой симметрией, а именно [-100] и [0-10]. Цепочки вдоль [110] состоят попеременно из тетраэдров с атомами кремния с z= 1/3 и z= 2/3. Эти цепочки почти линейны, а тетраэдры в цепочках попеременно направлены вниз и вверх. Когда такие цепи связаны непосредственно друг с другом, они образуют листы тетраэдров, которые заключают в себе структуры тридимита и кристобалита. Однако в кварце цепи тетраэдров, параллельные [110], связаны через мостиковые тетраэдры. Многие предыдущие исследования описывали поверхность двойникования в бразильских двойниках кварца (Макларен и Фэки, 1966; Ван Готем и др. 1977; Макларен Питкетли, 1982). Эти модели обращают на себя внимание тем, что трансляцией одного двойникового домена на (+-)1/2[110] может быть достигнуто лишь почти точное совпадение между левым и правым кварцами. Эта операция приводит кислородньй каркас обеих энантиоморфных разновидностей в довольно хорошее соответствие. Аналогично, вектор сдвига (+-)[110] сместит атомы кремния при z= 1/3 и z= 2/3 в пределах цепей тетраэдров по [110]. Однако атомы кремния в мостиковых тетраэдрах (при z = 0) не совпадут.

В свете этой модели для границы бразильских двойников высокие плотности бразильских двойников, характерные для халцедона, могут быть приписаны винтовым дислокациям с b=n/2[110]. Если n нечетное, то механизм спирального роста будет накладывать друг на друга ломти противоположной формы и создавать границу бразильского двойникования. Если n четное, то энантиоформа не изменится. Если n случайным образом меняется от четных к нечетным, то осаждающяйся халцедон будет состоять из случайно перемежающихся слоев левого я правого кварца. Если n постоянно нечетное, то механизм спирального роста создаст надструктуру, где слои левого и правого кварца чередуются со строгой периодичностью на уровне элементарной ячейки. Поучающаяся структура соответствует моганиту.

**Природа предшествующей жидкости.**

Если образование халцедона идет по спиральному механизму, то при каких условиях спиральный рост - предпочтительный механизм кристаллизации? Поскольку идеальный кварц и халцедон могут осаждаться в средах, аналогичных по температуре и давлению, кажется похожим, что разновидность кремнезема, осаждающегося из материнской жидкости, определяет химия раствора. Исследования Фурнье (1977), и Уолтера и Хелджсона (1977), показали, что халцедон более растворим в воде, чем кварц, а кристобалит и аморфный кремнезем - более халцедона. Таким образом, растворы, из которых осаждается халцедон, по-видимому имеют более высокую концентрацию кремнезема, чем те, из которых осаждается идеальный кварц, и меньшую концентрацию, чем кристаллизующие кристобалит.

В сущности, все более ранние модели кристаллязации халцедона принимали, что предшсствующая жидкость по крайней мере частично полимеризована по кремнезему. Очевидно, те модели, что исходили из существования первичного геля, предполагали, что кремнезем существует в своем наиболее полимеризованном состоянии, но даже и те петрогенетические теории, которые не исходят из первичного геля, предполагают некоторую степень полимеризации (например, Сунагава и Охта, 1976; Флёрке и др., 1982). Основание ддя такого допущения возникает из сферолитовой текстуры халцедона: радиально-волокнистьге сферолиты - доминирующая форма, в которой полямеры кристаллизуются из расплава (Кейт я Пэдден, 1984; Бови, 1979).

Несмотря на опыты Бектолда (1955), замечание, что в растворе могут существовать слабо разветвленные линейные силоксановые цепи, было оспорено Илером (1979), который настаивал, что мономеры кремнезема объединяются в трехмерные полициклические частицы SiO2 на самых ранних стадиях полимеризации. Более поздние эксперименты, однако, довольно решительно показали, что могут существовать прямые силоксановые цепи. Способность раствора давать волокна - твердое указание на линейность цепей, и Сакка и Камийя (1982) удалось вытягивать волокна из гелей кремнезема, полимеризация которого катализировалась HCl. Опыты по малоугловому рентгсновскому рассеиванию (Шефер и Кифер, 1984; Шефер, 1989) также подтверждают линейность силоксановьих полимеров, конденсированных из монолитного тетраэтоксида кремнезема в кислой среде. Эти опыты по обработке кремнезема показывают, что линейность цепи есть строгая функЦиЯ рH, а большая щелочность влечет за собой большее перекрестное разветвление. другие растворенные катионы также могут действовать на геометрию цепей. Известно, например, что ноны (Na+) уменьшают число мостиковых кислородов в полимерах крменезема (Пассас и др., 1982); предполагается, что (Nа+) ингибирует разветвленне.

Вероятность, что полимерные цепи будут сосуществовать с мономерным кремнеземом, хорошо подтверждается опытами по хроматографической фильтрации геля (Крерар и др., 1982). Это хроматографическое исследование было проведено для нейтральных растворов кремневой кислоты при концентрации 1000 ррm, чтобы имитировать гидротермальные флюиды, и опыты проводились не только для чистой воды, но и для растворов с добавлением солей. Полученные во всех экспериментах кривые вымывания вскрыли бимодальное распределение в молекулярном размере, а пик меньшего размра соответствует мономеру кремнезема. Таким образом, процесс полимеризации выглядит не создающим виды кремнезема с постепенной градацией длины цепей, а скорее говоит о дискретных популяциях мономеров кремнезема и одинакового размера полимеров.

Если жидкости, предшествующие халцедону, частично полимеризованы по кремнезему, то предполагаемый спиральный механизм роста наводит на мысль, что халцедон кристаллизуется посредством сборки короткоцепных линейных полимеров через образование мостиков между мономерами кремнезема. Линейные цепи тянутся параллельно [110] и связаны мостиковыми тетраэдрами с (Z.Si= 0). Если халцедон кристаллязуется по этому механизму, то описанная выше модель композиционной бразильской поверхности подразумевает, что энантиоформа структуры определяется положением мостиковых тетраэдров. Если "мостикующийся" мономер кремнезема связывается с правым родительским кварцем в том месте, которое соответствует правой структуре, то этот мостикующийся тетраэдр присоединит связанную по [110] цепь таким образом, что сохраняется правая форма кристалла.. Однако, если мостикующийся мономер локализуется в месте, соответствующем левой структуре, то цепь кремнезема по [110], которая связывается с этим мостиковым тстраэдром, будет смещена на 1/2[110] от цепей кремнезема в правом кристалле. Тем самым создается граница бразильского двойникования.

Локальная энергетика должна отдавать предпочтение позиционированию мостиковых тетраэдрических мономеров в такие места, чтобы сохранилась энантиоформа родительских структур. Однако можно ожидать, что некоторые обстоятельства вызовут винтовые дислокации с вектором Бюргерса n/2[110] с нечетным n, таким образом меняя энантиоформу. Например, быстрая кристаллизация может вызвать частые ошибки в мостиковании мономеров кремнезема к цепям тетраэдров. Может быть, столь же влияют на провоцирование бразильского двойникования и примеси. Если катион или даже молекула воды локализованы в месте, нормально занимаемом мостиковым тетраэдром, то мономер кремнезема может быть вытеснен в место, соответствующее противоположной энантиоформе.

**Петрологические трактовки.**

Предлагаемая модель подразумевает, что полимерная структура в предшествующей жидкости выражается в разновидности осаждаемого из нее кремнезема. Два вида исходных растворов также заслуживают краткого рассмотрения: 1) сильно разбавленные водные жидкости; 2) коллоидные растворы.

Разбавленные водные растворы.

Если концентрации растворенного кремнезема очень низки, кристаллизуется призматический кварц (Хардер и Флеминг, 1970; Маккензи и Джиз, 1971; Уильямс и Крерар, 1985). В таких разбавленных растворах кремнезем в основном мономерный, и скорость роста крайне низка. Это может объяснить появление слоев друзового кварца в агатах вслед за отложением слоев выстилающего стенки халцедона. Текстурный переход от халцедона к призматическому кварцу в агатах почти всегда крайне резкий; промежуточный слой переходных кристаллов присутствует редко. Если вышеописанная модель образования халцедона верна, то этот переход связан с превращением от раствора слабо полимеризованного кремнезема к неполимеризованной жидкости. Увеличение разбавления материнской жидкости вызывается самой реакцией конденсации:

(-=)Si - ОН + НО - Si(=-) --> (-=)Si - O - Si(=-) + Н2O.

Пока идет полимеризация, осаждающая жидкость теряет Si и получает воду. При некоторой критически низкой концентрации даже слабая полимеризация не может поддерживаться, и остаток кремнезема мономерен. Следует кристаллизация друзового кварца. Таким образом, последовательность халцедон - кварц, типичная в агатах, представляет созревание материнской жидкости, и повторяющиеся халцедон - кварцевые текстуры наводят на мысль о последовательном поступлении частично полимеризованной жидкости.

Сильно пересыщенные растворы.

Если жидкость сильно полимеризована по кремнезему, то полимеры будут проявлять интенсивное перекрестное разветвление, образуя тем самым кольцевые структуры (Илер, 1979). Среди коллоидов кремнезема преимущественная циклическая группа - это шнстичленное кольцо с вершинами, попеременно обращенными вниз и вверх (Золтан и Бюргер, 19бО). Как ранее предполагали Джон и Сегнит (1972), присутствие в предшествующей жидкости таких шестичленных петель делает кинетически предпочтительным осаждение кольцеобразных структур. Следовательно, гели кремнезема осаждают кристобалит я тридимит даже когда термодинамически стабильной фазой является кварц. Таким образом, диагенез кремнистого пелагического ила дает опал-СТ прежде, чем кварц.

Добавим, что врастание опала внутри горизонтальных слоев оникса в агатах указывает, что эти слои кристаллизовались из студенистой жидкости, как предполагали Флёрке и др.(1982). Эти слои состоят из равнозернистых, а не радиально-волокнистых, микрокристаллов кварца, и они иногда секут слои выстилающего халцедона. Хотя Ландмессер (1988) считает, что такая слоистость показывает одновременную кристаллизацию выстилающего и горизонтального кремнезема, кажется более вероятным, что это пересечение возникает из-за частичного растворения халцедонового слоя от притока второй жидкости. Горизонтальная слоистость и присутствие опала в этих ониксовых слоях наводит на мысль, что эти более поздние жидкости были неподвижными и сильно концентрированными по кремнезему.

**Выводы.**

Различия между халцедоном и призматическим кварцем слишком систематичны, чтобы их можно было бы приписать случайным флуктуациям в процессе кристаллизации. Скорее расхождения должны возникнуть из-за характерных различий в условиях роста. Поскольку сферолитовые текстуры при кристаллизации органических полимеров поразительно похожи на наблюдаемые В халцедоне, представляется вероятным, что аналогичные механизмы могут управлять образованием органических и неорганических сферолитов. Кристаллизация халцедона через спиральный рост из частично полимеризованной жидкости объясняет не только особые микроструктуры, наблюдаемые в халцедоне, она согласуется с процессами, известными для органических систем. Таким образом, если предлагаемая модель верна, то геохимия кремнезема может выиграть от более детального сравнения с поведением органических макромолекул в растворах.