

А.Б. УСПЕНСКАЯ, Е.И. ДОЛОМАНОВА, А.Т. БОНДАРЕНКО

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КВАРЦА
ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Геологические условия образования кварца оловорудных месторождений разнообразны. Кварц в них кристаллизуется с начала и до конца гидротермального процесса. Как было показано ранее [1–3], жильный кварц хранит "память" об условиях своего образования, а физические свойства его зависят от химических. Следовательно, можно предположить, что воздействие температурного поля на разные генетические типы кварца даст возможность выявить не только особенности свойств каждого из них, но и получить дополнительные сведения об условиях его формирования.

Химический состав кварца изучался несколькими методами: полуколичественным и количественным (бор) спектральными анализами (табл. 1); химическим анализом (фтор, бор, хлор, щелочи); микроспектральным эмиссионным анализом (состав газовой фазы вакуолей); методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноспектрального микроанализа, электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (преимущественно состав твердой фазы вакуолей и отчасти жидкой). Методом ЭПР определялись изоморфные элементы-примеси.

Полуколичественный спектральный анализ кварца показал, что наблюдается убывание количества элементов-примесей как в пределах одного месторождения от ранних стадий минерализации к поздним, так и от месторождений более высокотемпературных формаций к более низкотемпературным (или от месторождений более глубинных к менее глубинным). Следовательно, можно думать, что вхождение элементов-примесей в кварц обуславливается в большей мере температурой и давлением, при которых кристаллизуется кварц. Если при этом учесть, что наибольшее количество газово-жидких включений сосредоточено в кварцах ранних стадий минерализации, то можно предположить, что большая часть элементов-примесей обусловлена присутствием этих включений.

Электронным парамагнитным резонансом [4] в виде изоморфной примеси в кварцах обнаружены Al, Fe, Ti. При замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} или Ti^{3+} в кремнекислородных тетраэдрах компенсатором недостающего заряда является дырочный парамагнитный центр O^- , а стабилизаторами заряда, как показали исследования методом ИК-спектроскопии, служат в высокотемпературном кварце чаще Na^+ , в низкотемпературном – обычно Li^+ , H^+ , располагающиеся в каналах кварца [4]. Присутствие лития в кварце и газово-жидких включений в нем подтверждено методом (n, α) радиографии [5]. Исследования твердой, жидкой и газовой фаз вакуолей, содержащих гидротермальный раствор, из которого кристаллизовался кварц, выявили в минералах-узниках и в порошковом осадке на стенках вакуолей более 30 элементов.

В составе жидкой фазы методом микроспектрального эмиссионного анализа (6) обнаружены Cl, F, B, S, Na, K, Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Ti, Be, Sc, Ga, Fe, Cr, Mn, V, Co, Ni, Sn, Nb, Ta, W, Mo, Cu, Zn, Pb, Ag, Ge, As, Sb, Y, La, Ce, Zr, Bi, CN. Наличие Cl, K, Na подтверждено рентгеноспектральным микроанализом и сканирующей электронной микроскопией в составе осадков разбрызганной жидкой фазы, выброшенной под давлением при вскрытии вакуолей и в составе минералов-узников (галит, сильвин).

По данным газового анализа [6], ИК-спектроскопии [2], масс-спектрометрии [7], в газовой фазе вакуолей, в каналах кварца присутствуют H_2 , CO_2 , N_2 , Ar, CH_4 ; CH_3X , где $X = F, Cl; O_2, SO_2, H_2S$.

Бор в очень малых количествах обнаружен во всех исследованных кварцах (чувствительность химического метода 0,001%). Но лишь в кварцах, кристаллизовавшихся

Таблица 1
Химический состав кварца по данным полуколичественного спектрального
и химического анализов

Генетическая группа кварца	Содержание элементов, %				
	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$
Оловоносных гранитоидов	—	Al, Ca, Na, Fe	Mg, Ti, Mn, Ba, Cu, Zn, Zr	V, Cr, Ni, Li, B, Sn, Pb, Nb, W, Ga	—
Месторождений касситерит-пегматитовой формации	Al	Ca, Mg, Na, Li, Fe, As	Ba, Mn, Ti, Nb, Zr, Sn, Cu, Pb, Zn, Ge, Cl, B	Be, Cr, Mo, Ni, W, V, Ga	Ag
Гидротермальные высокотемпературные					
Месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации	Na, Al	Fe, Ca	Mn, Pb, Sn, Ga, Ge, Li, Cu, Zn, Ti, Mg, B, Cl	Nb, W, Bi, Mo, V, Ni, Cr	Ag
Месторождений касситерит-кварцевой формации	Al, Ca, Ba	Na, Mg, Fe, Sn, Cu, Sb, As, Cl	Ti, Mn, Zn, Pb, Bi, Zr, W, Nb, Li, Sr, B	Cr, Ni, V, Ge, Ga, Mo, Be	Ag
Гидротермальные среднетемпературные					
Месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации (I–III стадий)	Al, Ca, Fe, As, Cr	Na, Ba, Mg, Mn, Sn, Zn, Zr, W, Sb, Cl	Li, Be, Sr, B, Pb, Bi, Mo, Ti, Cu	Ga, Jn, Ag, Nb, V, Ni, Be	—
То же IV–VII стадий	Fe, Al	Na, Mg, Ca, Zn, Sb	Sn, Cu, Bi, Pb, Mn, Ti, Ba, B, Nb, Y, La	Ga, W, V, Ni, Cr, Ba, Ge	Ag
Гидротермальные низкотемпературные					
Гребенчатый низкотемпературный из разных генетических типов месторождений	—	Al, Fe	Li, Mn, Na, Cu, Zn, Ti, Zr, Mg, Ca, Ba	Be, Nb, W, Ga, B, Sb, Pb, Sn, V	Ag, Cr

одновременно с турмалином, содержание бора выше минимально определяемой величины и колеблется от 0,002 до 0,018%. В большинстве случаев бора больше в кварцах пегматитовых тел и месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций, для которых характерно наличие в минеральных ассоциациях борсодержащих минералов, преимущественно турмалина.

Хлор, как показали химические анализы, присутствует в большинстве кварцев, но в количествах, не превышающих 0,02%. И только в кварцах I и II стадий минерализации и в кварце грейзена (по гранитам) содержание хлора колеблется от 0,03 до 0,06%.

Фтор химическим анализом в виду низкой чувствительности метода – 0,02% не обнаружен.

Вода отсутствует только в кварце магматического генезиса и всегда отмечается разными методами (ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия) в кварце гидротермального генезиса, причем, чем ниже температура образования кварца (или более близповерхностное месторождение), тем воды больше.

Нагревание кварца разного генезиса в специальной печи в пробирке из молибденового стекла также показало, что из кварца гранитов, некоторых типов пегматитов и высокотемпературных гидротермальных жил выделяется газ и лишь из последних еще немного и жидкой фазы. Количество ее увеличивается с понижением температуры образования кварца, а газа уменьшается или он отсутствует. В подавляющем

большинстве случаев из кварца грейзенизированных пегматитов и высокотемпературного жильного кварца месторождений касситерит-полевошпатовой и касситерит-кварцевой формаций вода выделяется до 380–400 °С (критическая t° воды при 1 атм – 373°); при более высокой температуре (до 600°) выделяются жидкая фаза и газ или один газ. Из кварца, взятого в занорышах жил, преимущественно выделяется газ. Все выделения из кварца занорышей заканчиваются к 500, а из жильного – к 600°, т.е. во время инверсии кварца. На том месте пробирки, где находилась проба кварца после его нагревания, оставался белый плотный осадок. Аналогичный осадок после нагревания кварца гранитов был меньше, хотя во всех случаях вес пробы кварца был равен 1 г.

В исследованных кварцах пегматитовых тел и указанных выше формаций месторождений температура массовой декрепитации газовой-жидких включений была близка к критической температуре воды. При вскрытии этих включений выделялись газ и вода. При нагревании жильного кварца из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации выделения одного газа происходили редко и при температурах ниже 360°, что резко отличает этот кварц от вышеописанного. Существенно водных включений в кварце этой формации больше. Все выделения из кварца I и II стадий минерализации заканчивались к 600, а из кварца более поздних стадий – к 500 °С. Температура начала массового растрескивания включений в первом случае также была близка к 380°, а в последнем ниже. Значительно меньше был и осадок на стенке пробирки.

Гребенчатый нерудоносный кварц, образованием которого заканчивается гидротермальный процесс на месторождениях, отличается от кварца не только ранних стадий, но и поздних рудоносных тем, что содержит вновь несколько большее количество и разнообразие элементов-примесей, чем кварц последних рудоносных стадий. При нагревании из него выделялись газ и вода или только вода при температурах 200–300°. Все выделения из этого кварца заканчивались до 560°, т.е. при более низкой температуре, чем у рудоносного кварца. Физические свойства этого кварца также отличны от рудоносного.

Исследование удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры нагревания позволяет определять энергию активации процесса электропроводности. Механизм электропроводности в ионных кристаллах связывают с наличием в них дефектов. Ток в диэлектриках осуществляется за счет движения дефектов, которое под действием внешнего электрического поля становится упорядоченным.

Энергия активации токоносителей E_0 равна сумме двух энергий, одной – расходуемой на образование дефекта и второй – на его перемещение. В области низких температур E_0 невелика и значительно меньше, чем при высоких температурах, поскольку в первом случае она равна энергии, необходимой лишь для миграции уже существующих токоносителей (примесные ионы), при высоких температурах собственные дефекты возникают в процессе повышения температуры, поэтому требуется добавочная энергия на их образование [8].

Зависимость удельного электрического сопротивления природных и искусственных монокристаллов кварца от температуры нагревания изучали авторы работ [8–10], а жильных кварцев – [11, 12]. Нами она исследовалась в жильных кварцах оловорудных месторождений в поле температур, изменяющихся от 100 до 1050 °С. Этот интервал был избран с целью проследить особенности фазовых переходов в кварце.

Измерение сопротивления осуществлялось гераметром и мостом типа Р-333. Высокая температура создавалась в специально изготовленной трубчатой печи с бифилярной обмоткой на кварцевой трубе. Температура измерялась с помощью платино-платино-родиевой термодпары с точностью ± 5 °С. Измерения производились на полированных образцах кварца. Параллельность зеркальных плоскостей составляла $\pm 0,02$ мм. При измерениях в качестве электродов использовалась платиновая фольга толщиной 0,05 мм. Более подробное описание методики изложения в работе [8]. Повышение температуры шло со скоростью от 0,5 до 2,0 град/мин для интервалов 20–850 °С; для более высоких температур 850–1050 °С скорость была несколько больше, а в некоторых, весьма редких случаях, достигала 5 град/мин.

В табл. 2 приведены значения удельного электрического сопротивления при разных температурах: 1) монокристаллов кварца искусственных и природного по

Таблица 2
Удельное электрическое сопротивление (ρ), Ом · м кварца

Образец	Ось	Температура °С		
		200	300	400
Искусственный монокристалл	X	10^{10}	$2,7 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^7$
	Z	—	$2,8 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^5$
Природный монокристалл	X	10^{10}	$1,2 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^7$
	Y	10^7	$7,7 \cdot 10^6$	10^7
	Y	$2,2 \cdot 10^7$	10^6	$1,4 \cdot 10^5$
Искусственный монокристалл	X	$4,1 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^6$
	Y	$9,6 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
	Z	$1,7 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$
β -кварц, Вольтынь	X	$9,9 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^6$
	X	$2,0 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^6$
	Z	$3,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^5$
	Z	$3,0 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^6$
α -кварц (морион), Вольтынь		$1,9 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$
		$3,2 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^4$
Среднее значение для β -кварца		$7,4 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^6$
Среднее значение пегматитовых		$4,9 \cdot 10^8$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^6$
Среднее значение гидротермальных высокотемпературных		$5,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$
Среднее значение гребенчатых		$1,2 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$

трем кристаллографическим осям; 2) β -модификации кварца (Вольтынь) по X и Z срезам; 3) средние значения для всех исследованных образцов β -модификации; 4) α -модификации кварца (морион, Вольтынь); 5) средние значения для всех изученных пегматитовых кварцев; 6) то же для гидротермальных высокотемпературных (первая генерация) кварцев; 7) то же для гребенчатых низкотемпературных кварцев, кристаллизовавшихся в конце гидротермального процесса. Из данных таблицы видно, что на величину сопротивления существенно влияет ориентировка образца относительно кристаллографических осей. По оси X сопротивление кварца для всех образцов выше на порядок, чем по оси Z. Кроме того, значения удельного сопротивления при различных температурах для искусственных и природных монокристаллов кварца существенно отличаются, что вполне естественно, поскольку их химический состав разный. Величины средних значений удельного электрического сопротивления для пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев выше на порядок, чем для гребенчатых. Пегматитовые кварцы, в свою очередь, имеют сопротивление выше, чем гидротермальные. Однако на величину среднего значения сопротивления каждой из упомянутых групп кварца существенно влияет количество образцов, содержащих кварц, претерпевший инверсию. Сопоставление средних величин не учитывает в полной мере особенности поведения в температурном поле каждого образца. Поэтому для каждого образца группы были построены графики зависимости $\lg \rho$ от $1/T$.

На графиках зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ для каждого исследованного образца кварца можно выделить несколько участков, на которых наблюдается линейная зависимость $\lg \rho$ от $1/T$, но углы наклона прямой, позволяющие определять энергию активации, отличаются друг от друга (рис. 1). Кроме того, выделяются области аномального поведения $\lg \rho$ в интервалах температур 400–550°, 475–650, 550–650 и 650–

Температура, °C					
500	600	700	800	900	1000
$2,3 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	—
$1,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	10^6	$2,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
$2,9 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	10^6	$5,3 \cdot 10^4$
$3,1 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$	10^4
$1,3 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^3$
$2,8 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$
$2,5 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^2$
$1,2 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$
$1,4 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
$4,7 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^3$
$4,2 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
$8,7 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$
$1,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	—	—
$1,0 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^3$
$6,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$
$7,1 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^4$	—	$5,2 \cdot 10^3$
$7,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$

725 °C. Ширина интервала и его температурные границы зависят от принадлежности образца кварца к той или иной генетической группе. Поскольку нами исследовано большое количество образцов одной генетической группы (от 20 до 25), то для каждой из них построены области изменения значений $\lg \rho$ от $1/T$ с учетом всех образцов группы. Сопоставление областей изменения $\lg \rho$ от $1/T$ позволило выявить общие и отличительные черты каждой генетической группы кварца. Установлено, что изменение сопротивления β -модификации кварца лежит в области изменения сопротивления кварцев пегматитовых жил (рис. 2).

Удельное электрическое сопротивление пегматитовых кварцев выше гидротермальных высокотемпературных во всех интервалах температур, кроме области фазовых переходов (рис. 3). Такое различие в значениях сопротивления объясняется тем, что пегматитовые кварцы практически не содержат воды в дефект-каналах, что установлено методом ИК-спектроскопии. В гидротермальных высокотемпературных кварцах вода присутствует в дефект-каналах. Кроме того, в этом кварце имеются газовой-жидкие включения с разным соотношением газовой и жидкой фаз и жидкие включения, а в пегматитовых резко преобладают газовые включения. Жидкие и газовой-жидкие включения представляют собой смеси разнообразных солевых растворов. Постепенное нагревание кварца меняет их состав, поскольку при разных температурах в раствор со стенок вакуолей переходят осадки разного состава [13, 14].

Области изменения величин электрического сопротивления от температуры нагревания пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев лежат ниже области гребенчатых. Это объясняется тем, что сопротивление у гребенчатых кварцев значительно выше, чем у кварца других генетических групп (рис. 4). Следует отметить, что нижняя граница области изменения электрического сопротив-

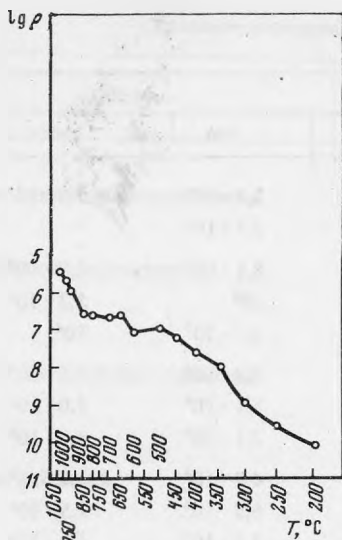


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho$ от $1/T$ для обр. 273 Ушмунского месторождения

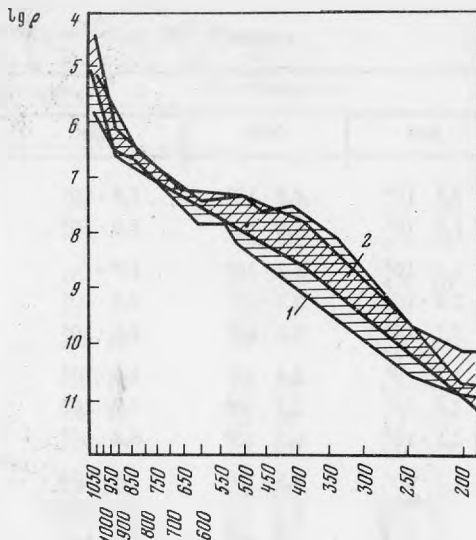


Рис. 2. Области изменения $\lg \rho$ β -модификации кварца и пегматитовых кварцев
1 – β -модификация кварца, 2 – пегматитовый кварц

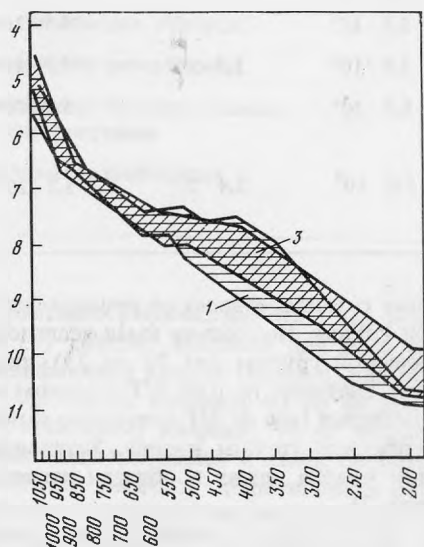


Рис. 3. Области изменения $\lg \rho$ пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев
1 – пегматитовые, 3 – гидротермальные высокотемпературные

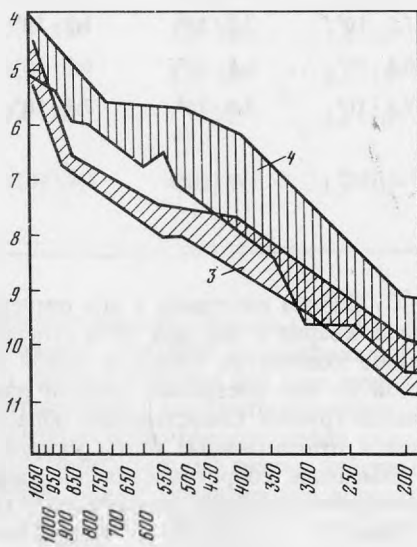


Рис. 4. Области изменения $\lg \rho$ гидротермального высоко- и низкотемперального (ребристого) кварца

3 – высокотемпературный гидротермальный кварц, 4 – ребристый

ления ребристых кварцев определяется сопротивлением кварца Бай-Мурзинского пегматитового месторождения, у которого оказались наиболее высокие значения сопротивления по сравнению с ребристыми кварцами из гидротермальных месторождений. Такие различия в сопротивлениях ребристых кварцев объясняются тем, что Бай-Мурзинское месторождение – более глубоко залегающее, следовательно, его формирование шло при больших давлениях, что отразилось на его составе, структуре и других физических свойствах. Более низкое сопротивление ребристого кварца по сравнению с другими в основном объясняется тем, что в его составе, по данным ИК-спектроскопии [1, 2], присутствует больше воды, а в вакуолях заключены менее концентрированные растворы.

При повышении температуры нагревания от 200 до 1050 °С для всех генетических групп кварца наблюдается плавное закономерное снижение удельного электрического сопротивления. Однако в процессе нагревания электрическое сопротивление при некоторых температурах, характерных для каждой генетической группы, испытывает резкое (аномальное) изменение. Причем такие изменения сопротивления сопровождаются появлением процесса поляризации и звуковыми эффектами разной интенсивности и тональности. Кроме того, в области фазового перехода величина удельного электрического сопротивления остается неизменной.

У β -модификации кварца аномальное изменение электрического удельного сопротивления ρ наблюдалось при температурах 420, 560, 600 °С:

T, °С	410	420	430	550	560	580	590	600
ρ , Ом · м	$7,0 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$

Поляризационные явления для этого кварца при аномальном поведении сопротивления не наблюдались, что свидетельствует об отсутствии в нем жидких включений. Однако нагревание β -модификации кварца в отличие от всех других его типов сопровождалось интенсивными звуковыми эффектами, начиная с 380 до 1000 °С. Слабые звуковые эффекты наблюдались при более низких температурах, начиная с 230 до 355 °С. По-видимому, в этом интервале температуры происходило вскрытие вторичных газовой-жидких включений. Более интенсивные упомянутые выше звуковые эффекты, вероятно, обусловлены вскрытием существенно газовых включений, содержащих большое количество углекислоты [15].

У пегматитового кварца месторождений Ононго (обр. 32) и Адун-Чолон (обр. 3241) наблюдалось явление поляризации при температурах: 250, 380, 500, 550, 600, 650, 720, 870 °С. Наиболее интенсивная поляризация была при 380 и 550 °С.

Аномальное изменение удельного сопротивления этих кварцев происходило при 550 и 600 °С. В области фазового перехода изменения сопротивления не наблюдалось:

T °С	500	550	560	575	580	600	650
ρ , Ом · м	$2,7 \cdot 10^5$	—	$2,9 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
	$3,4 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$

Происходившие поляризационные явления сопровождались звуковыми эффектами, обусловленными вскрытием вакуолей, содержащих гидротермальный раствор, при этом качественно устанавливается связь между интенсивностью процесса поляризации, изменением величины удельного электрического сопротивления и составом растворов вакуолей.

У гидротермального высокотемпературного кварца месторождений Этыкинско-го, Молодежного, Ононского, Будюмканского, Ушмунского и Зун-Ундурского явление поляризации наблюдалось при температурах: 300, 350, 380, 390, 400, 450, 500, 550, 575, 600, 650, 700, 750, 850, 950, 1000 °С. Наиболее сильная поляризация была при 500, 550, 575 °С у кварца перечисленных месторождений. У ононского жильного кварца процесс сильной поляризации наблюдался и при 600 °С, а у этыкинско-го кварца дополнительно при 670 и 750 °С. Звуковые эффекты отмечались, начиная с 300 до 900 °С. Они обусловлены вскрытием газовой-жидких и газовых включений.

Изменение удельного сопротивления у ононского жильного кварца сопровождалось повышением величины сопротивления при 435 и 445 °С:

T °С	350	410	420	430	435	440	445	450
ρ , Ом · м	$9,8 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$

Аналогичный процесс наблюдался и у этыкинско-го жильного кварца, но при более высоких температурах 575, 800 и 950 °С:

T °С	550	575	700	750	800	850	900	950
ρ , Ом · м	$5,2 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^3$

У гребенчатого низкотемпературного гидротермального кварца величина удельного сопротивления резко изменялась при 450, 550, 600, 700 °С, а в области фазового перехода при температуре 500–550 °С его величина не изменялась. Явления поляризации и звуковые эффекты не наблюдались. Это можно объяснить тем, что

Таблица 3

Интервалы изменения значений удельного электрического сопротивления ρ кварца разных генетических групп

Температура, °C	Величина удельного электрического сопротивления ρ (Ом · м) у кварца разных генетических групп				
	α -модификация	β -модификация	Пегматитовый	Гидротермальный высоко-температурный	Гребенчатый
200	$3,8 \cdot 10^8 - 1,9 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^9 - 2,3 \cdot 10^8$	$(6,8 \div 2,9) \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^9 \div 1,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8 - 1,7 \cdot 10^7$
500	$8,7 \cdot 10^4 - 1,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^6 - 2,3 \cdot 10^5$	$(8,8 \div 4,4) \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6 \div 1,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5 \div 8,0 \cdot 10^3$
750	$3,2 \cdot 10^3 \div 1,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^5 - 1,7 \cdot 10^4$	$(8,3 \div 1,6) \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^5 \div 2,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4 \div 2,2 \cdot 10^3$
1000	$6,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4 - 1,4 \cdot 10^3$	$(4,1 \div 1,7) \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4 \div 3,3 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3 \div 2,5 \cdot 10^2$

данный кварц содержит мельчайшие однофазовые включения гидротермального раствора, часть из которых вскрывается только при более сильном нагреве, другие же сохраняются даже при температуре 900 °C.

Одной из существенных характеристик кварца является величина энергии активации E_0 процесса электропроводности. Графическим способом можно рассчитать величину E_0 по тангенсу угла наклона прямолинейных участков $\lg \rho$ к оси абсцисс. Для каждого образца существует несколько участков линейной зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ с разными углами наклона. В интервалах температур, предшествующих фазовому переходу, угол наклона меньше, чем после фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$. При температурах выше 550° прямые идут круче. В области низких температур (200–550 °C) энергия активации токоносителей в кварце меньше, следовательно, в процессе электропроводности принимают участие слабо закрепленные токонесущие частицы, определяющие примесный тип проводимости. При температуре выше фазовых переходов электропроводность кварца осуществляется механизмом собственной проводимости с более высокими значениями E_0 . Экспериментально показано, что энергия активации кварца практически не зависит от ориентации образца относительно кристаллографических осей. Так, энергия активации искусственного монокристалла кварца составляет 0,86 эВ для X-среза и 0,89 эВ для Z-среза, а для природного монокристалла кварца она равна соответственно 1,4; 1,36; 1,0 эВ [8]. Различия в значениях энергии активации для этих кварцев объясняется термодинамическими условиями образования и их разным химическим составом.

Кварц разных генетических групп имеет сложный химический состав (см. табл. 1), содержит разнообразные газово-жидкие включения. В процессе нагревания, помимо перестройки структуры, происходит вскрытие включений, состав которых существенно различен у кварца разного генезиса из различных месторождений. Вскрытие газово-жидких включений и аномальное поведение электрического сопротивления, в основном происходит в одних и тех же температурных интервалах. Характерно, что вскрытие газовых включений приводит к повышению сопротивления, а жидких – к снижению. При фазовых переходах ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) кварца электрическое сопротивление практически не меняется, что приводит к появлению на графиках $\lg \rho$ от $1/T$ горизонтального участка. Этот участок зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ для разных кварцев сдвигается и наблюдается в интервалах температур 450–550, 500–550, 500–600 °C. Следовательно, перестройка структуры кварца при фазовых переходах происходит постепенно. Кроме того, наблюдается аномальное поведение сопротивления также и в интервалах температур 750–850, 900–950 °C.

При сопоставлении между собой интервалов изменения значений удельного сопротивления кварца разных генетических групп, а также эталонных α -модификации и β -модификации кварца выясняется, что при каждой температуре у β -модификации кварца верхняя граница интервала изменения значений сопротивления выше, чем у α -модификации (табл. 3). Ширина интервала изменения значений удельного сопротивления β - и α -модификации кварца в пределах температур 200–750 °C примерно одинакова для β -модификации $2,0 \cdot 10^9 - 1,7 \cdot 10^4$ Ом · м, для α -модификации $3,8 \cdot 10^8 - 1,3 \cdot 10^3$ Ом · м. Однако для β -модификации интервал сдвинут в об-

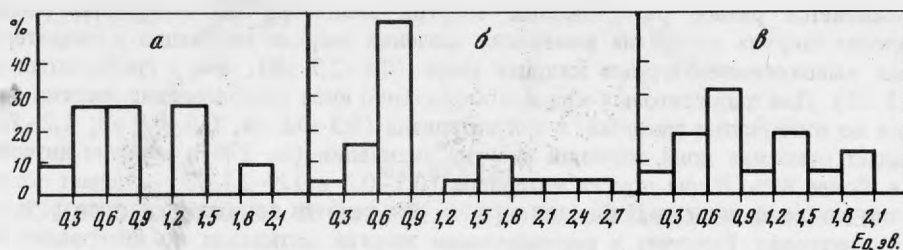


Рис. 5. Гистограммы значений энергии активации процесса электропроводности E_0 кварца разных генетических групп

a — пегматитовый кварц, *b* — гидротермальный высокотемпературный кварц, *v* — гребенчатый кварц

ласть высоких значений, а для α -модификации — в область низких значений удельного сопротивления.

Необходимо отметить, что по ширине интервала изменения значений удельного сопротивления можно определить, претерпел ли данный кварц инверсию или нет, так как у β -модификации кварца при любой температуре интервал значений начинается с более высоких величин сопротивления. Например, если при температуре 200°C кварц имеет верхний предел интервала значений сопротивления ниже $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, как это наблюдается у образцов из месторождений Адун-Чолон (3241), Молодежное (191), Зун-Ундур (396) и Ушмун (273), то можно утверждать, что эти кварцы не претерпели инверсии и являются α -модификацией кварца, что было установлено и методом ИК-спектроскопии. У жильного сливного кварца, имеющего в своем составе некоторый процент β -модификации, при температуре 200°C верхняя граница интервала изменения значений сопротивления лежит выше $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, например, для обр. 32 и 46 Ононского месторождения. Причем кварц первого образца — пегматитовый, а второго — высокотемпературный гидротермальный. Подобную картину можно видеть для всех температур, и везде прослеживается такая же закономерность. Все верхние границы интервалов изменения значений величины удельного сопротивления определяются кварцами, претерпевшими инверсию. Если же строить эти интервалы при одной температуре, исходя из средних значений для каждой генетической группы, то пределы интервалов существенно зависят от числа образцов кварца, содержащих кварц, претерпевший инверсию, и проследить выявленную зависимость невозможно.

Следует отметить, что интервал изменения значений удельного сопротивления от 200 до 750°C у пегматитового и высокотемпературного гидротермального α -кварца полностью совпадает с интервалом изменения сопротивления гребенчатого кварца. Для гребенчатого кварца разной глубины залегания интервалы изменения величины удельного сопротивления имеют разную ширину, например при изменении температуры от 200 до 750°C у гребенчатого кварца Зун-Ундурского месторождения удельное электрическое сопротивление меняется от $7,1 \cdot 10^7$ до $2,2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а у такого же типа кварца Бай-Мурзинского пегматитового месторождения — от $2,6 \cdot 10^8$ до $1,4 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ в том же температурном интервале.

Энергия активации для всех типов кварца различна при разной температуре. Даже для кварца одного месторождения, например Ононского, средняя энергия активации гидротермального высокотемпературного кварца ниже (обр. 46, $E_0 = 0,74 \text{ эВ}$), чем у пегматитового (обр. 32, $E_0 = 0,85 \text{ эВ}$). Несмотря на неодинаковые величины энергии активации кварца различных генетических групп по температурным интервалам, можно установить области наиболее часто встречающихся значений энергии активации для каждой группы. Нами построены гистограммы значений энергии активации для каждой генетической группы (рис. 5).

Анализ гистограмм энергии активации E_0 процесса электропроводности для разных генетических групп кварца показывает, что характер распределения по интервалам значений энергии активации у пегматитовых кварцев и гидротермальных неодинаков. В гистограммах, построенных для гидротермальных кварцев, можно выделить интервал $0,6\text{--}0,9 \text{ эВ}$, куда попадает наибольшее число значений высокотемпературного гидротермального кварца ($\sim 50\%$) и гребенчатого (32%), но у них

выявляется разное распределение энергии активации по интервалам значений, причем ширина интервала изменения значений энергии активации у гидротермальных высокотемпературных кварцев шире (0,1–2,7 эВ), чем у гребенчатых (0,1–2,1 эВ). Для пегматитовых кварцев характерно иное распределение энергии активации по интервалам значений: в три интервала (0,3–0,6 эВ; 0,6–0,9 эВ; 1,2–1,5 эВ) падает основная доля значений энергии активации (по 27% в каждом интервале), т.е. более 80%. В два других интервала (0,1–0,3 и 1,8–2,1 эВ) попадает остальная доля значений энергии активации, причем она делится пополам, т.е. ~ по 10% в каждый интервал. Различие в распределении энергии активации по интервалам значений связано с тем, что перенос электрических зарядов в этих интервалах осуществляется разными ионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Возможность применения метода ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — ДАН СССР, 1970, т. 192, № 1.
2. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1972, вып. 21.
3. *Е.И. Доломанова, С.С. Квитка.* Рентгенометрическое изучение β - и α -модификаций кварца с целью их диагностики в сливных жильных его агрегатах. — ДАН СССР, 1972, т. 204, № 4.
4. *Е.И. Доломанова, Л.В. Бершов, М.С. Гасоян.* Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 6.
5. *Е.И. Доломанова, И.Г. Берзина, И.Б. Берман.* Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (n, α) радиографии. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
6. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Н.В. Королев, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская, М.М. Элинсон.* Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
7. *Л.П. Носик, Е.И. Доломанова, И.В. Рождественская.* Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газовой-жидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
8. *Э.И. Пархоменко, А.Т. Бондаренко.* Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972.
9. *В.С. Колодиева, М.М. Фирсова.* К вопросу об электропроводности природного и искусственного кварца в постоянном электрическом поле. — Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4.
10. *И.С. Желудев.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968.
11. *Е.И. Доломанова, Г.А. Юргенсон, В.Д. Перевертаев, Н.И. Дубовикова.* Состав и физические свойства параморфозы α -кварца по β -кварцу из пегматитов Вольни. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1976, № 3.
12. *А.Б. Успенская, Э.И. Пархоменко.* Исследование электрического сопротивления жильных кварцев в зависимости от температуры. — В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1978.
13. *Е.И. Доломанова, Т.И. Лосева, А.И. Цепин.* К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина, и кварца из оловорудных месторождений. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
14. *Е.И. Доломанова, Т.И. Лосева, А.И. Цепин.* Химический состав осадков в газовой-жидких включениях по данным рентгено-спектрального микроанализа. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Изд. ГУ, 1976.
15. *Е.И. Доломанова, Л.П. Носик, Е.В. Власова, И.В. Боговаленская, Р.В. Боярская.* Форма нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений Забайкалья и концентрация CO_2 в газовой-жидких включениях. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1977, № 10.