

УДК 537.874; 537.624

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ  
ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.  
ЧАСТЬ 1. КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДА**

**И. В. Антонец<sup>1</sup>, Е. А. Голубев<sup>2</sup>, В. Г. Шавров<sup>3</sup>, В. И. Щеглов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина,  
167001, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55

<sup>2</sup> Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН,  
125009, Москва, ул. Моховая, 11-7

Статья поступила в редакцию 29 июля 2018 г.

**Аннотация.** Выполнено исследование структурных свойств природного графеносодержащего материала шунгита. Образцы для исследования получены из месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Загогино, Максово, Чеболакша). Главным объектом исследования явилось объемное содержание (концентрация) проводящего углерода, разделенного прослойками из непроводящего кварца. В качестве основного метода определения концентрации углерода был избран неразрушающий метод электросиловой спектроскопии. В качестве контрольного использовался метод экспресс-анализа, состоящий в химическом анализе весового содержания углерода в газах, получающихся при сжигании шунгита в трубчатой печи. Исследуемые образцы были изготовлены путем механического вырезания пластин из объемных кусков шунгита размером до нескольких сантиметров, полученных из разных месторождений, с последующей шлифовкой и полировкой получающейся плоской поверхности. Всего было исследовано 32 образца с весовым содержанием углерода (измеренным методом экспресс-анализа) от 3 до 96 процентов. Анализ свойств образцов проводился с помощью атомного силового микроскопа. Электрические свойства образца определялись путем измерения сопротивления растекания электрического тока между острием

кантилевера и поверхностью образца. Типичный размер исследованных полей образца составлял 20 на 20 мкм. Результатом измерений являлись двухцветные карты проводимости, представляющие собой близкое к хаотическому чередование участков белого и черного цвета. При этом белые участки соответствовали проводящему углероду, а черные – непроводящему кварцу. Для более подробного выявления пространственной структуры распределения углерода карты проводимости подвергались бинарной обработке. Для этого на карту накладывалась квадратная сетка из квадратных ячеек размером 20 на 20 ячеек, после чего те ячейки, в которых площадь, занимаемая черным цветом, составляла больше половины площади ячейки, окрашивались целиком в черный цвет, а те ячейки, где площадь, занимаемая черным цветом, составляла меньше половины площади ячейки, окрашивались в белый цвет. Полученные таким образом бинарные карты из 400 ячеек подвергались статистической обработке. Для этого подсчитывалась суммарная площадь, занимаемая ячейками того и другого цвета, откуда получалась характеристика пространственного распределения углерода по площади образца. Для выявления корректности бинарной обработки было выполнено исследование влияния величины шага сетки на распределение клеток того и другого цвета. Было показано, что влияние шага сетки проявляется в большей степени для той фазы, содержание которой относительно другой фазы достаточно мало. В рамках настоящей работы была признана оптимальной сетка размером 20 на 20 ячеек по той и другой координате, в результате содержащая 400 квадратных ячеек. Были измерены параметры получающегося поля, то есть количество ячеек того и другого цвета по каждому образцу в отдельности. В соответствии с принятой группировкой выполнена статистическая обработка полученных результатов с вычислением арифметического среднего и квадратичного отклонения. Было показано, что по мере увеличения концентрации углерода количество белых ячеек возрастает, а черных убывает, что отражает относительную площадь соответствующих фаз. Исследована зависимость количества белых ячеек бинарных полей карт проводимости по группам от

объемной концентрации углерода. В качестве приближения к наблюдаемым результатам предложена эмпирическая формула в виде квадратичного полинома, построенная по методу наименьших квадратов. В результате графического построения полученной приближенной зависимости было показано, что она довольно близко подходит к прямой линии, отражающей линейную связь между концентрацией углерода и количеством белых ячеек. Отмечено некоторое превышение приближенной зависимости над этой прямой и ее выгиб вверх в сторону большей концентрации. Графическое построение подобной зависимости для черных ячеек полного поля дало такую же кривую с теми же особенностями, расположенную ниже прямой, соответствующей линейной связи между концентрацией углерода и количеством клеток. Было отмечено, что сумма той и другой кривых соответствует полному количеству ячеек поля, равному 400 абс.ед. С целью сравнения поверхностного распределения областей того и другого цвета по поверхности поля, был выполнен пересчет плоскостной концентрации в объемную. В предположении единства структуры как по поверхности, так и по глубине образца, было показано, что для перевода поверхностной концентрации в объемное содержание углерода следует значения поверхностной концентрации возвести в степень  $3/2$ . Выполнено сравнение значений концентрации углерода, полученных двумя методами: по картам проводимости и по методу экспресс-анализа. Показано, что метод электросилового спектроскопии по сравнению с методом экспресс-анализа дает значения концентрации довольно близкие, но слегка заниженные, примерно на 11%. На основе графической интерпретации методом наименьших квадратов получена эмпирическая зависимость различия между результатами, полученными обоими методами, от объемной концентрации углерода. Показано, что приближенная функция близка к прямой линии, проходящей несколько ниже нулевого уровня, соответствующего совпадению концентраций. Показано, что при концентрации вблизи нуля различие методов составляет около 12%, а при стремлении концентрации к 100% уменьшается до 2-3%. Отмечено, что высокая близость результатов обоих

методов позволяет рассматривать метод электросиловой спектроскопии как удобный инструмент определения концентрации углерода в шунгите, применимый без уничтожения образца. Даны некоторые практические рекомендации по использованию метода. В качестве важнейшего требования для развития работ отмечена необходимость дальнейших исследований месторождений шунгита в экспедиционных условиях.

**Ключевые слова:** углерод, шунгит, электрическая проводимость.

**Abstract.** The investigation of structure properties of natural graphene-containing material shungite is performed. The specimens for investigation were found from deposits from Karelia and Onega-region in Russia (Shunga, Zazjogino, Maksovo, Chebolaksha). The central object of investigations was the volume concentration of conducting carbon which is separated by nonconducting quartz seams. In the most important method of carbon concentration determination it was choose the nondestructive electric-force spectroscopy method. As a control it was choose the express-analysis method which is consist in chemical analysis of weight concentration of carbon in the gases which are received by shungite burning in tube stove. In the reason of physical sense the result of express-analysis is the weight carbon concentration in burned specimen. But the electro-force spectroscopy method is able to found only surface properties of material. With the purpose of possibility to comparison of results founded by both methods it was proposed the method of recalculation of weight concentration to volume concentration. In the basis of recalculation it was made the supposition about volume equality of volume carbon atom and volume quartz components – atoms of silicon and oxygen. It is discussed the correctness of this supposition. It is noted that its acceptance bring to perfectly plausible results which are harmony with experiments. The investigated specimens were made by the mechanical cutting of plates from volume shungite pieces having length to several centimeters which are found from different deposits with following grinding and polishing of made flat surface. It was investigated in all 32 specimens having weight carbon concentration (determined by express-analysis method) from 3 to 96 per cent. The analysis of specimen properties was made by atom-force

microscope. The electric properties of specimen were found by measuring of spreading of electric current between the cantilever point edge and specimen surface. The typical dimension of investigated regions of specimen was 20 to 20 micrometers. On the some specimens the measuring were made in smaller ground right until 3 to 3 micrometers. The space precision of microscope was 0,03 micrometers. The results of measuring were two-color conductivity maps which was the near to chaotic alternation of white and black regions. In this case the white regions corresponds to conducting carbon and black regions corresponds to nonconducting quarts. For the describe of founded conductivity maps it was discussed two before proposed models of shungite structure – “cubes with percolation” and “sand with liquid”. It is discussed the peculiarities of both models which found its points in conductivity maps. For more detailed investigation of carbon space structure distribution the maps were subjected to binomial processing. For this case on the map was putted the square net consist of square cells having dimension 20 to 20 cells. After this procedure the so cells which black region was more the half of cell area were painted to black color and cells which black region was less the half of cell area were painted to white color. The received by the same manner binomial maps having 400 cells were subjected to statistic processing. For this case the total area occupied by cells of white or black color is calculated. The results of this calculation is the space characteristic of carbon distribution over the specimen area. It was found that these calculated values of white and black areas have large scattering which value is so large as some times. For the founding of total statistic law it was proposed two system of specimen grouping – by the value of whole white or black cells areas on the conductivity maps and by the value of volume carbon concentration which was received by express-analysis method. It was shown that the first method can give some unity of samples by the regions of conductivity maps but the concentration scattering is not removed. The second method gives some increasing of scattering by the size of regions on conductivity maps but good co-ordinate specimens by carbon concentration. By this reason in the general investigation method was choose the second method which make possibility of breaking whole specimens quantity to nine

groups divided by carbon concentration more or less steady in the interval from 5 to 97 per-cents. For the founding of correction of binomial statistical analysis there was made the investigation of net steps influence to distribution of cells so and other colors. It was shown that the net steps influence is in large degree for this phase which concentration is less then other phase concentration. In the other cases it may be think that the results of conductivity maps breaking from the net steps are depended not more then some per-cents. In the these work frame it was recognized the optimal net consist of 20 to 20 cells on so and other coordinates. In the result the whole net contains 400 cells. It was measured the parameters of received field which is the quantity of white and black cells over the each individual specimen. In agreement with established specimens grouping it was made the statistical processing of received results with calculation of arithmetical average and quadratic deviation. It was shown that when the carbon concentration is increased the quantity of white cells is increased and black decreased. This tendency describes the relative area of appropriate phases. So it is shown that also by equal carbon concentration the structure parameters of conductivity maps has large difference which is reaches several times but this difference is decreased when the concentration is increased. In the possible reason of this large difference is established the nearly to chaotic character of space distribution of carbon and quarts parts of shungite which is determined by its natural origin. It was investigated the quantity of white cells in bicolor conductivity maps fields over the groups from the volume carbon concentration. By way of approach to received results it was proposed the empiric formula as a quadratic polynomial which was calculated by the least quadratic method. With the data of concentration and fields areas it was constructed the equation system which was resolved with the help of office program «Excel» through the construction of reverse matrix. This system solution took place the numerical coefficients of unknown quadratic polynomial. By the graphic construction of this polynomial it was shown that its is very nearly to straight line which describes the linear connection between the carbon concentration and white cells quantity. It is found that this approximate dependence is slightly exceed abovementioned straight

line and convexity in top to the side of more concentration. In the possible reason of this difference it is made the proposition about not whole confidence of correction degree of recount of weight concentration to volume also by the reason exceeding of silicon atoms volume above carbon and oxygen atoms volume. The graphic construction of this dependence for black cells made the same curve but have convexity to bottom in the comparison of straight line which is correspond to linear connection between carbon concentration and cells quantity. It was shown that the summa both these curves is equal to whole quantity of cells in field which is equal to 400 units. For the purpose of surface distribution comparison between white and black cells over the field area it was made the recalculation of surface concentration into volume. In suppose of structure unification in the surface and volume of specimen it was shown that for recalculation of surface carbon concentration into volume carbon concentration the surface concentration value must be raised to the power of  $3/2$ . It was made the comparison of carbon concentrations which was received by two methods: by the conductivity maps and by express-analysis method. It was shown that electro-force spectroscopy method in comparison with express-analysis method gives the values of concentration which are enough near but slightly decreased about the value of 11%. On the basis of graphic interpretation by the least quadratic method it is found the empirical dependence of distinction between the results which were received both methods from volume carbon concentration. It is shown that the approximate function is near to straight line which is arranged slightly lower then zero level which is correspond to equality both concentrations. By the volume concentration increases the distinction between both values received by both methods is decreased. It is shown that when the concentrations are near zero the methods distinction is about 12% and when the concentration appropriate to 100% the distinction decreases to 2-3%. It is shown that the high proximity of both method results allows to regard electro-force spectroscopy method as the suitable instrument for carbon concentration determination in shungite without the destruction of specimen. It was proposed the analytical dependence which made be able to calculate carbon concentration from electro-force spectroscopy method. It is proposed some

practical recommendations about using of this method. As a significant demand for the works development it is established the necessity of further investigations of shungite deposits in expedition conditions.

**Key words:** carbon, shungite, electro-conductivity.

## **Введение**

Важной задачей техники СВЧ является создание планарных структур, надежно экранирующих электромагнитное излучение [1-3]. Перспективным материалом для таких структур является природный минерал шунгит, обладающий высокой экранирующей способностью [4]. Шунгит представляет собой докембрийскую горную породу, образовавшуюся на основе нефти. По геологическим данным шунгит занимает промежуточное положение между графитом и антрацитом [5,6]. В структурном отношении шунгит представляет собой совокупность графеновых пачек, собранных в более крупные глобулы, образующие проводящие слои между непроводящими включениями, состоящими из кварца [7,8]. Высокая проводимость шунгита формируется именно за счет углеродосодержащих графеновых пачек, обладающих в диапазоне СВЧ уникальными электрическими свойствами [9,10]. Однако, поскольку графеновые пачки и глобулы занимают не весь объем материала, то общая проводимость шунгита определяется количественным содержанием графена как проводящего углерода и его пространственным распределением между непроводящими областями.

Экранирующая способность шунгита в целом определяется его интегральной проводимостью. Поскольку материал состоит из перемежающихся областей проводящего углерода и непроводящего кварца, распределенных в пространстве хаотическим образом, то главным параметром, определяющим интегральную проводимость шунгита, является объемное содержание углерода. Другим параметром, существенно влияющим на проводимость, является пространственная протяженность углеродных областей с учетом возможности их взаимного перекрытия.



Для определения содержания углерода, как правило, используется метод экспресс-анализа, состоящий в сжигании образца в печи с последующим химическим исследованием продуктов горения. То есть определение содержания углерода требует уничтожения образца. В этом плане весьма актуальным является поиск альтернативных неразрушающих методов, позволяющих определить объемное содержание углерода с сохранением образца как целого с целью возможности дальнейшего его практического использования.

С другой стороны, важно знать не только совокупное объемное содержание, но и степень дискретности пространственного распределения углерода.

Весьма удобным методом, позволяющим определить конфигурацию и взаимное распределение проводящих и непроводящих областей на поверхности образца, является метод электросиловой микроскопии или, как его часто называют – метод электросиловой спектроскопии [11,12]. Первое применение этого метода к шунгиту описано в работе [13], а дальнейшее развитие – в работе [14].

Измерения проводятся с помощью силового микроскопа, позволяющего исследовать структуру поверхности материала с разрешением в десятки и единицы нанометров. Основой метода является измерение сопротивления растекания тока между острием зонда и подстилающей поверхностью образца в целом [15]. Результатом является карта проводимости образца, отражающая с высоким пространственным разрешением планарное распределение проводящих и непроводящих областей на исследуемой поверхности. По соотношению суммарных площадей тех и других областей можно определить требуемую концентрацию проводящей фазы (то есть содержание углерода), а по относительным размерам тех и других областей – степень дискретности распределения проводящей фазы.

Следует отметить, что применение этого метода для исследования проводимости шунгита отражено в литературе недостаточно. Так, обычно

просто приводятся карты проводимости в качестве иллюстрации дискретной структуры образца, без какого-либо дальнейшего их анализа. Далее, не учитывается свойственная методу существенная локальность измерений, требующая для получения интегральных параметров усреднения результатов по достаточно большой площади.

Настоящая работа, посвященная исследованию шунгита методом электросилового спектроскопии, состоит из трех частей.

Первая часть посвящена описанию общих свойств образцов и соответствующих карт проводимости. Выполняется анализ соотношения площадей проводящих и непроводящих областей образцов, на основе которого определяется интегральная концентрация углерода и соотношение ее с интегральной концентрацией, получаемой независимым методом, в качестве которого выбран метод экспресс-анализа.

Во второй части рассматривается дискретность структуры проводящих и непроводящих фаз шунгита на основе анализа карт проводимости, описанных в первой части.

Основной задачей третьей части является анализ тех же карт с целью получения информации об интегральной проводимости образца, которая далее сравнивается с интегральной проводимостью материала в целом, получаемой методами двух и четырех контактов.

Итак, переходим далее к изложению материала первой части.

## **1. Образцы и методика измерений**

В настоящей работе исследовались образцы, полученные из различных месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Зажогоино, Максово, Чеболакша и другие), причем во главу угла ставилась не принадлежность к месторождению, а именно концентрация проводящего углерода относительно непроводящего кварца.

## **2. Изготовление образцов**

Первоначально образцы представляли собой бесформенные куски шунгита, размером в несколько (2-3) сантиметров, добытые напрямую из

месторождений. Для экспериментов выбирались куски, максимально однородные по поверхности, что позволяло надеяться, что такая же однородность сохраняется по всему объему куска. В процессе обработки из таких кусков выпиливались пластины толщиной около 2 мм, которые наклеивались на стекло и шлифовались до толщины в единицы микрон, требуемой для СВЧ измерений (например, отраженных в работах [16-22]). Содержание углерода определялось в первую очередь на тех обрезках образцов, которые можно было уничтожить без больших потерь данных. Карты проводимости снимались как на выпиленных пластинах, так и на плоских остающихся после среза поверхностях исходных образцов. Для наведения статистики карты снимались в нескольких точках исходного образца (не менее пяти).

Размер площадки, соответствующей точке измерения, обычно составлял 20x20 мкм. В некоторых случаях, с целью большей однородности получаемого рисунка карты, площадку приходилось выбирать несколько меньшего размера, вплоть до 3x3 мкм. При этом каждая такая точка и соответствующая ей карта проводимости далее рассматривалась как отдельный образец. Таким образом, получалось несколько групп образцов, каждый из которых в пределах своей группы обладал одной и той же концентрацией углерода, причем для каждого образца в отдельности получалась соответствующая карта проводимости растекания.

### **3. Определение концентрации углерода**

Концентрация или содержание углерода определялось стандартным методом кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе АН-7529М, предназначенном для определения содержания углерода в сталях и сплавах. В основе метода лежит сжигание образца в трубчатой печи, откуда образующийся углекислый газ уносится потоком кислорода в электролитическую ячейку собственно датчика, где по величине ЭДС, соответствующей закислению полученного раствора, определяется первичное содержание углерода по весу в отношении к исходному образцу.

Более подробное представление о методе можно получить из учебной монографии [23].

Измеренная таким образом весовая концентрация проводящего углерода в образцах составляла от 3% до 96%.

#### 4. Перевод весовой концентрации в объемную

Поскольку метод электросилового спектроскопии дает распределение проводимости растекания по поверхности образца, то для интерпретации экспериментов требовалось знание не весовой, а объемной концентрации. Однако метод экспресс-анализа дает именно весовую концентрацию. Покажем, как в рамках настоящей работы на основе весовой концентрации определялась объемная.

Пересчет весового содержания углерода в объемное проведем, исходя из соображений о схожей структурной плотности атомов углерода и атомов кремния и кислорода, то есть будем полагать, что один атом углерода (*C*) занимает тот же объем, что один из атомов, составляющих кварц. Молекула кварца имеет состав  $SiO_2$ , то есть содержит один атом кремния (*Si*) и два атома кислорода (*O*). Так что по объему на один атом углерода приходится по одному атому кремния или кислорода соответственно.

Согласно таблице Менделеева [24, стр.44-63], атомная масса углерода равна 12 а.е., атомная масса кремния – 28 а.е., кислорода – 16 а.е. При этом можно полагать, что средняя величина атомов, составляющих молекулу кварца (один атома кремния и два атома кислорода, то есть всего три атома) равна:  $(28 + 2 \cdot 16)/3 = 20$  а.е.

Для наглядности, рассмотрим конкретный пример, когда весовая концентрация углерода равна 62%, так что весовое содержание кварца равно соответственно 38% (то есть  $100\% - 62\% = 38\%$ ).

Разделим весовое количество той и другой составляющих на их среднюю атомную массу:  $62/12 = 5,17$  отн.ед.  $38/20 = 1,90$  отн.ед. Получаемые числа характеризуют взаимное соотношение количества атомов углерода и количества атомов кремния и кислорода, составляющих кварц.

Найдем относительное содержание тех и других составляющих, учитывая, что их сумма равна  $5,17 + 1,90 = 6,36$  отн.ед. Разделяя каждое из чисел на их сумму, получаем:  $5,17/6,36 = 0,81$  отн.ед.,  $1,90/6,36 = 0,30$  отн.ед. Нормируя на единицу, то есть разделяя оба эти числа на их сумму  $0,81 + 0,30 = 1,11$  отн.ед., получаем:  $0,81/1,11 = 0,73$ ,  $0,30/1,11 = 0,27$ .

Таким образом, получаем, что в рамках принятых предположений можно полагать, что при весовом содержании углерода в 62% объемное содержание углерода равно 73%, а кварца 27% соответственно.

Определенное представление о соотношении объемной и весовой концентрации углерода для некоторых исследованных образцов дает следующая таблица (нумерация образцов условная, введена только для этой таблицы):

**Таблица №1.** Соотношение между весовой и объемной концентрациями углерода.

№ обр.	Концентрация весовая (%)	Концентрация объемная (%)
1	3	5
2	11	17
3	15	23
4	24	34
5	30	41
6	35	47
7	41	53
8	62	73
9	95	97

Из таблицы видно, что объемная концентрация несколько превышает весовую. В настоящей работе при дальнейшем рассмотрении за основу будет взята именно объемная концентрация, представленная в правом столбце таблицы.

## 5. Замечание о корректности пересчета концентраций

Приведенный здесь способ пересчета весовой концентрации углерода в объемную основан на предположении о равенстве объемов, занимаемых каждым из атомов – углерода, кремния или кислорода. Вообще говоря, такое предположение не является бесспорным. В качестве примера возьмем объемные концентрации проводящей и непроводящей фаз равными друг другу, то есть пусть атомы углерода занимают столько же места, сколько все собранные вместе атомы кремния и кислорода, то есть объемное содержание углерода равно 50%. При этом, с учетом того что в молекуле кварца на один атом кремния приходится два атома кислорода, то число атомов кремния будет в три раза меньше числа атомов углерода, а число атомов кислорода будет составлять две трети от того же числа. Как показано выше, на каждый отдельный атом, составляющий кварц, в среднем будет приходиться вес в 20 а.е. (то есть  $(28+16+16)/3$ ), тогда как на каждый атом углерода – 12 а.е. Поскольку вследствие равенства объемов, занимаемых каждым из атомов, полное число атомов углерода будет равно полному числу всех «усредненных» атомов, составляющих кварц, то по весу на углерод будет приходиться  $12/(12+20) = 0,375$  относительных единиц веса, а на усредненные атомы кварца  $20/(12+20) = 0,625$  тех же единиц. То есть весовое содержание углерода будет равняться 37,5%, тогда как объемное – 50%. Как видим, опять объемное содержание несколько превышает весовое, что и наблюдается при предложенном выше методе пересчета.

Однако следует учесть [24], что атом углерода содержит два электронных слоя (2 и 4 электрона на каждом слое), атом кислорода – тоже два электронных слоя (по 2 и 6 электронов), тогда как атом кремния – три слоя (по 2, 8 и 4 электрона). При этом если полагать, что размеры атомов углерода и кислорода между собой близки, то атом кремния может иметь существенно больший размер. То есть предположение о равенстве объемов всех атомов, положенное в основу пересчета весовой концентрации углерода в объемную, можно поставить под сомнение. Тем не менее, в рамках настоящей работы такое

предположение принимается, ибо, как показано далее, соотношение объемов проводящей и непроводящей фаз, получаемое из анализа карт проводимости, весьма близко подходит к соотношению объемов углерода и кварца, получаемых в результате приведенного выше пересчета. В самом деле, зависимости, приведенные далее на рис.3 и рис.4, хотя и приближены там параболлами, но весьма близко подходят к прямой линии, то есть оба соотношения объемов той и другой фаз линейно пропорциональны друг другу.

## 6. Исходные параметры образцов

В настоящей работе исследовались 32 образца, то есть было снято 32 карты проводимости растекания. Образцы происходили из месторождений: Шуньга, Максово, Чеболакша, Зажогоино. Выбор образцов диктовался требованием возможно более широкого перекрытия диапазона концентраций углерода – от 5 до 97 процентов. Размер площадки для снятия карты менялся от 20x20 до 3x3 мкм, исходя из максимальной однородности распределения рисунка проводимости по исследуемой площадке. Основные параметры образцов приведены в таблице №2, где образцы расположены в порядке возрастания объемной концентрации углерода. Приведенная здесь нумерация образцов соответствует используемой далее нумерации карт проводимости.

**Таблица №2.** Основные параметры образцов.

№№ образца	Объемная концентрация углерода	Размер площадки (мкм)	Месторождение
1	5	20x20	Шуньга
2	5	10x10	Шуньга
3	5	10x10	Шуньга
4	5	10x10	Шуньга
5	17	5x5	Максово
6	17	5x5	Максово
7	17	20x20	Максово

8	17	20x20	Максово
9	23	10x10	Максово
10	23	20x20	Максово
11	23	3x3	Максово
12	23	20x20	Максово
13	34	20x20	Чеболакша
14	34	20x20	Чеболакша
15	34	15x15	Чеболакша
16	34	20x20	Чеболакша
17	41	20x20	Максово
18	41	20x20	Максово
19	41	20x20	Максово
20	47	20x20	Зажигоино
21	47	20x20	Зажигоино
22	47	20x20	Зажигоино
23	53	20x20	Максово
24	53	10x10	Максово
25	53	20x20	Максово
26	53	10x10	Максово
27	73	20x20	Шуньга
28	73	20x20	Шуньга
29	73	20x20	Шуньга
30	97	20x20	Максово
31	97	20x20	Максово
32	97	20x20	Максово

Остановимся теперь на описании метода электросиловой спектроскопии более подробно.



## 7. Метод электросиловой спектроскопии

Измерения по методу электросиловой спектроскопии проводились на сканирующем зондовом микроскопе Интегра-Прима-NT-MDT (Зеленоград). Пространственное разрешение, ограничиваемое шумом регистрирующей системы, составляло 0,03 нм. Измерения проводились сканированием по осям XY на площади 20x20 мкм, а вдоль оси Z на 15 мкм.

Для успешного сканирования на микроуровне поверхность образцов подвергалась тщательной полировке оптического характера (то есть размеры неровностей были менее 0,1 мкм).

Измерялось сопротивление растекания [15] тока между острием кантилевера и поверхностью образца.

Результатом измерений являлись карты проводимости, отражающие в двух градациях наличие проводимости измеряемой фазы. В графическом режиме эти карты были представлены в виде совокупности четко разграниченных черных и белых областей, где белые области соответствовали проводящему углероду, а черные – непроводящему кварцу.

## 8. Особенности микроструктуры шунгита

Микроструктура шунгита выявляется достаточно подробным образом на основе анализа карт пространственного распределения углерода, полученных методом электросиловой спектроскопии. Частично такой анализ был выполнен в работах [9, 25], здесь же проведем его более подробно.

Типичные карты проводимости, соответствующие пространственному распределению углерода в некоторых исследованных образцах при различном его содержании показаны на рис.1.

Исходя из рисунка, можно отметить следующие структурные особенности распределения углерода:

а – отдельные вкрапления углерода, представляющие собой большей частью изолированные друг от друга графеновые пачки;

б – крупные скопления углерода – глобулы, образованные слившимися воедино большими группами графеновых пачек;

в – сплошные слои углерода, образованные слившимися друг с другом глобулами.

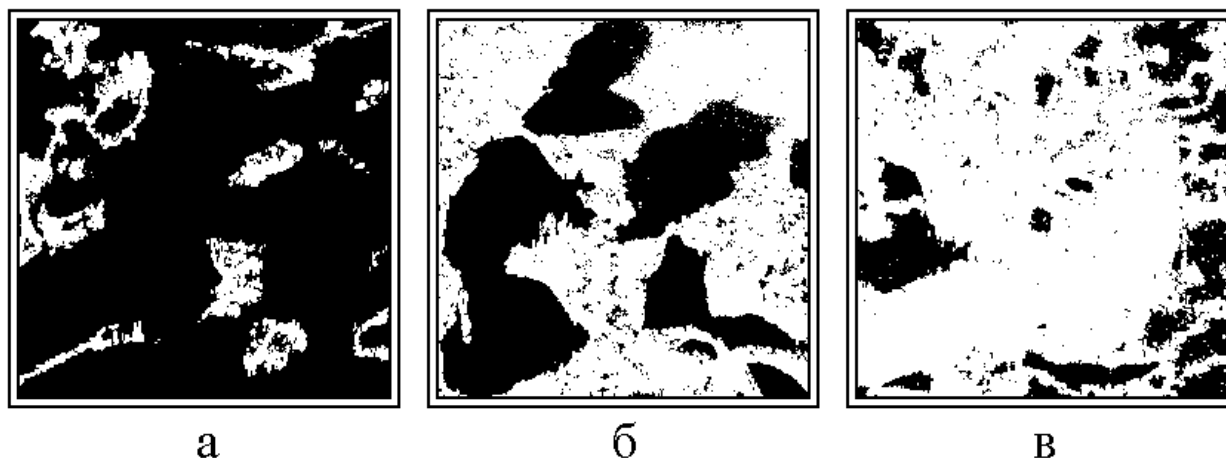


Рис.1. Карты пространственного распределения углерода при различном его содержании:

- а – образец №1, содержание углерода – 5%;
- б – образец №17, содержание углерода – 41%;
- в – образец №27, содержание углерода – 73%.

Белые поля – углерод, черные – кварц. Масштаб – поля 20 на 20 мкм.

Для отражения соотношения проводящих свойств шунгита с пространственным распределением углерода в работе [25] были предложены две модели, условно названные «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Обобщающая характеристика обеих моделей приведена в работе [26]. В соответствии с обеими моделями структура предполагается содержащей две компоненты – проводящую, основой которой является углерод, и непроводящую, основой которой является кварц. Отметим некоторые свойства упомянутых моделей.

## 9. Две геометрические модели структуры шунгита

Модель «кубики с перколяцией» предполагает углеродсодержащие глобулы в виде проводящих кубических областей, окруженных непроводящей средой. Центры глобул отстоят друг от друга на одинаковые расстояния. По мере увеличения концентрации углерода увеличивается размер глобул, но расстояния между их центрами не меняются. Центры глобул располагаются в узлах кубической решетки. Проводимость внутри глобул – изотропная.

Анизотропия, связанная с кубической структурой решетки и кубической формой глобул – не учитывается. Проводимость материала глобул на молекулярном уровне не рассматривается, для ее описания предполагается построение отдельной модели.

Возможны три принципиально различных вида решетки из проводящих глобул: полностью разомкнутая, частично смыкающаяся и полностью замкнутая. В полностью разомкнутой решетке какая-либо проводимость вообще отсутствует. Проводящие свойства начинают проявляться только в случае частично смыкающейся решетки, где происходит перколяция между глобулами. По мере увеличения глобул решетка становится полностью замкнутой, так что проводимость увеличивается по мере заполнения глобулами всего геометрического пространства материала.

В соответствии с моделью «песок с жидкостью», углерод предполагается в виде непрерывных достаточно протяженных слоев, между которыми находятся кварцевые зерна. Непроводящие кварцевые включения предполагаются в виде кубических областей, со всех сторон окруженных проводящей углеродсодержащей средой. Центры кварцевых включений отстоят друг от друга на одинаковые расстояния, образуя кубическую решетку. Между такими включениями располагаются углеродсодержащие слои. По мере увеличения концентрации углерода толщина этих слоев возрастает, а размеры кварцевых включений уменьшаются, причем расстояния между центрами включений не меняются.

По соотношению геометрических параметров кварцевых включений и углеродных слоев возможны четыре принципиально различных вида решетки: узкослойная, равнообъемная, равнослойная и широкослойная. Во всех случаях, даже при узкослойной решетке, то есть с минимальным содержанием углерода, интегральная проводимость материала в целом, в отличие от предыдущей модели, всегда имеет место. По мере увеличения содержания углерода, то есть при переходе от узкослойной к равнообъемной, затем равнослойной и далее к широкослойной решетке проводимость плавно увеличивается, то есть скачков,

связанных с перколяцией, не наблюдается. Конечное значение проводимости, когда углерод занимает уже весь объем материала, совпадает с таковым для предыдущей модели.

## **10. Задача настоящего исследования**

Итак, можно видеть, что обе модели в описанных в [25,26] вариантах предполагают четкую правильную периодическую структуру углеродосодержащих областей, чего на самом деле в реальных образцах не наблюдается. Значение моделей, прежде всего, состоит в том, что они, во-первых, в определенной степени описывают главные экспериментальные результаты по зависимости удельной проводимости шунгита от содержания углерода, и во-вторых, представляют собой геометрически правильную структуру, реальный расчет проводимости которой можно надеяться выполнить более или менее простыми математическими средствами.

В настоящей работе авторы не ставят себе задачу точного математического расчета проводимости в рамках той или иной геометрически правильной модели, а вместо этого занимаются статистическим анализом реально наблюдаемой структуры шунгита с целью получения каких-то более или менее определенных математических закономерностей. Привлечение для объяснения таких закономерностей той или иной или какой-либо другой модели авторы оставляют для будущих исследований.

## **11. Схема анализа карт проводимости**

Для анализа карт проводимости выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой. Схема «оцифровки» карт проводимости иллюстрируется рис.2.

На рис.2а показана исходная карта проводимости, полученная методом электросилового спектроскопии. Размер исходной карты – 20 на 20 мкм. На эту карту накладывалась сетка из квадратных ячеек размером 1 на 1 мкм. Далее в каждой ячейке анализировалась степень ее почернения. Если черный цвет занимал более половины площади ячейки, то такая ячейка вся целиком окрашивалась в черный цвет. Если черный цвет занимал менее половины

площади ячейки, то такая ячейка окрашивалась в белый цвет. Полученная бинарная карта показана на рис.2б. Для цифровой обработки каждая черная ячейка кодировалась единицей, а каждая белая – нулем. Далее осуществлялось сканирование каждой горизонтальной полосы ячеек слева направо, причем регистрировались два параметра: протяженность участка следовавших друг за другом белых ячеек, а также такая же протяженность участка из черных ячеек. После прохождения всех строк сверху вниз карта поворачивалась на девяносто градусов, после чего такое же сканирование повторялось.

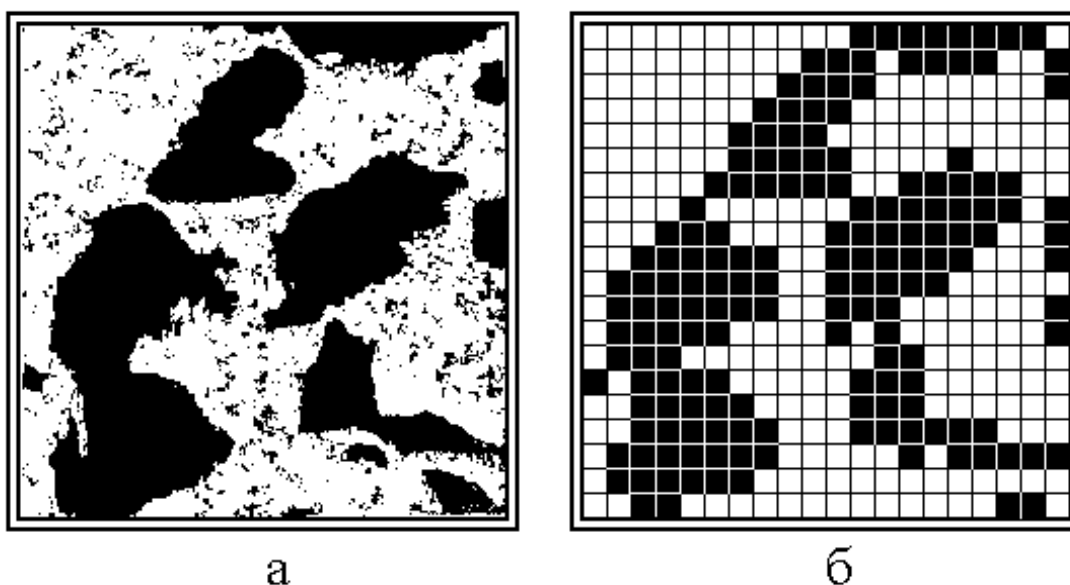


Рис.2. Схема цифровой дискретизации карт проводимости.  
 а – исходная карта проводимости,  
 б – та же карта проводимости после бинарной обработки.  
 Образец №17.

Для удобства терминологии далее будем называть изображение, подобное показанному на рис.2а «картой», а изображение, показанное на рис.2б – «полем». Горизонтальные ряды поля, по которым производится сканирование, будем называть «строками», а вертикальные – соответственно «столбцами». Единичные элементы поля того и другого цвета (единичные ячейки сетки) будем называть «клетками», а участок строки или столбца, где элементы одного цвета идут друг за другом – «цепью» соответствующего цвета. Количество клеток в цепи будем называть ее «протяженностью».

При сканировании учитывалось количество цепей заданной протяженности, после чего по каждому значению протяженности количество цепей суммировалось по всему полю. Такое суммирование проводилось по обоим цветам, после чего поле поворачивалось на 90 градусов, где суммирование повторялось. Из двух значений полученных сумм вычислялось среднее арифметическое, которое и принималось за меру количества цепей данного цвета. Далее вычислялась сумма произведений количества цепей на их протяженность, что давало суммарное количество клеток того или другого цвета в полном поле.

Подсчет полного количества клеток через посредство цепей был вызван чисто техническими особенностями расчета, проведение которого при малых числах было удобнее, чем при больших, так как уменьшало вероятность сбоя и влияние субъективного фактора.

В первой части настоящей работы подробно заниматься структурой цепей и их распределением не будем, оставляя этот вопрос до второй части, где основное внимание будет уделено дискретному характеру распределения углерода между прослойками кварца в шунгите. Здесь же ограничимся только анализом концентрации углерода, определяемой количеством клеток того или другого цвета в полном поле.

## **12. Влияние шага сетки на дискретизацию поля**

Рассмотренный выше рис.2 с образцом №17 относится к полю 20x20 мкм и шагу сетки в 1x1 мкм, то есть все поле содержит 400 клеток. Однако, как можно видеть из карты, приведенной на рис.2а, размеры черных и белых областей на ней могут составлять как больше, так и меньше 1 мкм, то есть могут быть больше или меньше шага сетки. Для оценки корректности проводимого далее анализа требуется выяснить, как степень дискретизации, то есть соотношение между размером одной ячейки сетки и размерами белых и черных областей на карте, влияет на получаемые результаты.

Для такой проверки было выполнено измерение количества белых и черных клеток на поле в целом при различной величине шага сетки. Измерения

были выполнены для трех образцов с различным содержанием углерода. Полученные результаты сведены в три таблицы, соответствующие малому, среднему и большому содержанию углерода.

**Таблица № 3.** Зависимость площади той и другой фазы от величины шага сетки при МАЛОЙ концентрации углерода.  
Образец №12, содержание углерода – 23 %.

Шаг сетки (мкм)	Полное число клеток	Количество белых клеток	Количество черных клеток	Отн. число белых клеток	Отн. число черных клеток
1	400	83	317	0,2075	0,7925
2	100	20	80	0,2000	0,8000
3	36	6	30	0,1667	0,8333
4	25	3	22	0,1200	0,8800
5	16	3	13	0,1875	0,8125

**Таблица № 4.** Зависимость площади той и другой фазы от величины шага сетки при СРЕДНЕЙ концентрации углерода.  
Образец №23, содержание углерода – 53 %

Шаг сетки (мкм)	Полное число клеток	Количество белых клеток	Количество черных клеток	Отн. число белых клеток	Отн. число черных клеток
1	400	174	226	0,4350	0,5650
2	100	41	59	0,4100	0,5900
3	36	15	21	0,4167	0,5833
4	25	11	14	0,4400	0,5600
5	16	7	9	0,4375	0,5625

**Таблица № 5.** Зависимость площади той и другой фазы от величины шага сетки при БОЛЬШОЙ концентрации углерода.  
Образец №29, содержание углерода – 73%

Шаг сетки (мкм)	Полное число клеток	Количество белых клеток	Количество черных клеток	Отн. число белых клеток	Отн. число черных клеток
1	400	290	110	0,7250	0,2750
2	100	77	23	0,7700	0,2300
3	36	28	8	0,7778	0,2222
4	25	19	6	0,7600	0,2400
5	16	12	4	0,7500	0,2500

Из рассмотрения всех трех таблиц видно, что относительное число как белых, так и черных клеток (последние два столбца каждой таблицы) при изменении шага сетки меняется мало. Для удобства сравнения обратимся к рассмотрению следующей таблицы.

**Таблица №6.** Относительная точность измерения площади той и другой фазы при различной концентрации углерода.

№ обр.	Содержание углерода	Среднее число белых клеток	Отн. откл. (%)	Среднее число черных клеток	Отн. откл. (%)
12	Малое – 23%	$0,1763 \pm 0,0314$	17,80	$0,8237 \pm 0,0314$	3,81
23	Среднее – 53%	$0,4278 \pm 0,0121$	2,83	$0,5722 \pm 0,0121$	2,11
29	Большое – 73%	$0,7568 \pm 0,0186$	2,46	$0,2434 \pm 0,0183$	7,52

В этой таблице в третьем и пятом столбцах приведены средние арифметические значения с учетом среднего квадратичного отклонения относительного числа клеток той и другой фазы, полученные из последних



двух столбцов предыдущих трех таблиц. То есть относительные числа клеток того или другого цвета в каждом из двух последних столбцов приведенных таблиц усреднялись со средней квадратичной ошибкой. Во втором и четвертом столбцах приведено процентное отношение ошибки к своему среднему значению.

Из таблицы можно видеть, что наименьшая зависимость от шага сетки имеет место при среднем содержании углерода: отклонение составляет около 2-3%. Примерно такое же невысокое отклонение (3-4%) имеет место при малом и большом содержании углерода для той фазы, содержание которой значительно превышает содержание другой фазы, то есть для кварца при малом содержании углерода и для углерода при большом его содержании.

Несколько большее отклонение наблюдается как при малом, так и при большом содержании углерода для той фазы, относительное содержание которой мало. Так при малом содержании углерода отклонение 17,80% имеет место именно для углерода, а при большом его содержании, то есть при малом содержании кварца – отклонение для того же кварца составляет 7,52%.

Таким образом, можно сделать вывод, что влияние шага сетки проявляется в большей степени для той фазы, содержание которой относительно другой фазы достаточно мало. В остальных случаях можно полагать, что результаты дискретизации карты проводимости от шага сетки зависят не более чем в пределах единиц процентов.

В рамках настоящей работы, исходя из наблюдаемых на картах проводимости размеров областей той и другой фазы, была признана оптимальной степень дискретизации в 20 единиц по той и другой координате, так что полное поле для каждого образца содержало  $20 \times 20 = 400$  клеток. Для единообразия выполнения расчетов, такая дискретизация сохранялась при любых размерах исследуемой площадки, то есть любая площадка размером от  $20 \times 20$  мкм до  $3 \times 3$  мкм всегда содержала по 400 квадратных клеток.

Таким образом, при площадке  $20 \times 20$  мкм получался шаг сетки в 1 мкм, при площадке  $15 \times 15$  мкм шаг сетки составлял 0,75 мкм, при площадке  $10 \times 10$

мкм – 0,5 мкм, при площадке 5x5 мкм – 0,25 мкм, при площадке 3x3 мкм – 0,15 мкм. Заметим, что для большинства образцов (таблица №2) площадка равнялась 20x20 мкм, другие размеры площадки использовались значительно реже, а столь малая площадка как 3x3 мкм (образец №11) понадобилась всего один раз.

### 13. Общие характеристики карт проводимости для всех образцов

Теперь, когда методика измерений определена и степень ее корректности установлена, обратимся к результатам анализа карт проводимости на основе соответствующих полей той и другой фазы. Результаты распределения фаз для всех исследованных образцов приведены в таблице, строки которой сгруппированы по одинаковым значениям концентрации углерода образцов в порядке ее возрастания.

В таблице приведены данные, касающиеся параметров поля (то есть карты) в целом, такие как количество белых и черных клеток по каждому образцу в отдельности. Можно видеть, что по мере увеличения концентрации углерода количество белых клеток возрастает, а черных убывает, что отражает относительную площадь соответствующих фаз.

**Таблица №7.** Количество клеток той и другой фазы для всех образцов.

№№ образцов	Концентрация углерода	Количество клеток белых	Количество клеток черных
1	5	60,0	333,0
2	5	34,0	365,0
3	5	11,0	389,0
4	5	10,0	387,0
5	17	176,5	233,0
6	17	173,5	225,0
7	17	57,0	343,0

8	17	34,5	365,0
9	23	205,5	194,0
10	23	221,5	177,0
11	23	210,5	189,0
12	23	79,0	317,0
13	34	237,0	163,0
14	34	221,5	178,0
15	34	96,5	303,0
16	34	99,0	301,0
17	41	234,0	166,0
18	41	273,0	127,5
19	41	161,0	239,0
20	47	199,5	201,0
21	47	218,0	182,5
22	47	174,0	225,0
23	53	174,0	226,0
24	53	214,0	186,0
25	53	261,0	139,0
26	53	268,5	132,0
27	73	313,0	87,5
28	73	274,5	125,5
29	73	290,5	109,5
30	97	385,5	6,0
31	97	398,5	8,0
32	97	382,0	8,0

Здесь в первом столбце таблицы приведены номера образцов, те же, что в таблице № 2. Во втором столбце приведены соответствующие значения концентрации углерода в порядке ее возрастания. Третий и четвертый столбцы

посвящены количеству клеток белого и черного цвета на полях соответствующих образцов.

Из таблицы можно видеть, что имеет место сильный разброс данных, соответствующих одному и тому же значению концентрации. Проследим например за количеством белых клеток, приведенных в третьем столбце таблицы. Так для образцов №1 и №2, соответствующей концентрации 5%, эти количества составляют 60,0 и 34,0, то есть отличаются уже в два раза, а для образцов №3 и №4 равняются 11,0 и 10,0 единиц, то есть отличаются от того же количества для образца №1 до целых шести раз.

При концентрации 17% образцы №5 и №6 имеют количества белых клеток близкие друг к другу – 176,5 и 173,5, однако те же количества для образцов №7 и №8 составляют всего 57,0 и 34,0, то есть опять отличаются до пяти раз.

При концентрации 23% количества белых клеток для образцов №9, №10, №11 составляют 205,0, 221,5 и 200,5, то есть также отличаются мало, тогда как образец №12 при той же концентрации имеет всего 79,0 белых клеток, то есть меньше почти в три раза.

При концентрации 34% также наблюдается значительный разброс. Так образцы №13 и №14 имеют по 237,5 и 221,5 белых клеток, тогда как образцы №15 и №16 – по 96,5 и 99,0 тех же клеток. То есть внутри каждой пары образцов отличие мало, тогда как между парами достигает более двух раз.

При концентрации 41% разброс опять заметный. Так для образцов №17 и №18 число белых клеток составляет 234,0 и 273,0, что отличается незначительно, тогда как для образца №19 это число составляет всего 161,0, то есть опять-таки падает по крайней мере в полтора раза.

При других концентрациях разброс также имеет место, однако можно заметить, что по мере повышения концентрации разброс, в основном, уменьшается. Самый минимальный разброс имеет место для образцов №30, 31, 32, соответствующих концентрации 97%. При этом количества белых клеток равны 385,5, 398,5 и 382,5, то есть отличаются друг от друга всего на 4%.

Количества клеток черного цвета, приведенные в четвертом столбце таблицы, ведут себя подобным образом с точностью до знака превышения друг над другом, так как являются дополнением числа белых клеток до полного числа клеток всего поля, равного 400.

Таким образом, можно заключить, что даже при одной и той же концентрации углерода структурные параметры карт проводимости имеют значительный разброс, достигающий нескольких раз, однако уменьшающийся по мере увеличения концентрации.

Причиной столь сильного разброса, по-видимому, является близкий к хаотическому характер пространственного распределения углеродной и кварцевой составляющих шунгита, обусловленный его природным происхождением.

Тем не менее, важность практического применения шунгита, отмеченная во введении, побуждает к поиску методов статистического анализа, позволяющих количественным образом определить какие-то характерные параметры материала.

Прежде всего рассмотрим возможные варианты объединения образцов в группы, обладающие теми или иными сходными признаками. На основании данных таблицы № 7, параметров группировки можно выделить два: количество клеток того или другого цвета в полном поле, а также количественное содержание углерода (то есть его концентрацию) в каждом отдельно взятом образце. Рассмотрим эти виды группировки по отдельности.

#### **14. Группировка по количеству клеток в полном поле**

Рассмотрим сначала группировку образцов по количеству клеток белого цвета в полном поле. В отдельную группу будем выделять несколько образцов, для которых количества белых (или черных) клеток близки друг к другу, что позволяет образовать пятнадцать групп со сходными внутри каждой группы параметрами. Для каждой группы будем вычислять среднее арифметическое [27, стр.87] по всем образцам данной группы от количества клеток того и другого цвета в полном поле. Для оценки достоверности каждого полученного

значения приведем также среднее квадратичное отклонение от среднего (среднюю квадратичную ошибку) [27, стр.96] по тем же образцам. Полученные данные приведены в таблице № 8.

**Таблица № 8.** Группировка образцов по количеству клеток белого цвета в полном поле.

№№ образцов	Концентрация углерода	Количество клеток белых	Количество клеток черных
1,2	5	$47,0 \pm 13,0$	$349,0 \pm 16,0$
3,4	5	$10,5 \pm 0,5$	$388,0 \pm 1,0$
5,6	17	$175,0 \pm 1,5$	$229,0 \pm 4,0$
7,8	17	$45,8 \pm 11,3$	$354,0 \pm 11,0$
9,10,11	23	$212,4 \pm 6,8$	$186,7 \pm 7,1$
12	23	$79,0 \pm 0,0$	$317,0 \pm 0,0$
13,14	34	$229,2 \pm 7,7$	$170,5 \pm 7,5$
15,16	34	$97,8 \pm 1,2$	$302,0 \pm 1,0$
17,18	41	$253,5 \pm 19,4$	$146,8 \pm 19,2$
19	41	$161,0 \pm 0,0$	$239,0 \pm 0,0$
20,21,22	47	$197,2 \pm 18,0$	$202,8 \pm 17,4$
23,24	53	$194,0 \pm 20,0$	$206,0 \pm 20,0$
25,26	53	$264,8 \pm 3,8$	$135,5 \pm 3,5$
27,28,29	73	$292,5 \pm 15,8$	$107,5 \pm 15,6$
30,31,32	97	$388,8 \pm 6,9$	$6,7 \pm 0,9$

Здесь расположение столбцов и их содержание – те же, что в таблице № 7. В первом столбце приведены номера образцов, входящих в соответствующую группу. Можно видеть, что некоторые группы насчитывают до трех образцов, тогда как образцы №12 и №19, вследствие сильного отличия параметров от других образцов, выделены в отдельные группы.

Из таблицы можно видеть, что при такой группировке различие между группами образцов, обладающих одинаковым содержанием углерода, по-прежнему сохраняется довольно значительным.

Так, для группы из образцов №1 и №2 в сравнении с группой из образцов №3 и №4, несмотря на одинаковое содержание углерода в 5%, количества белых клеток составляют  $47,0 \pm 13,0$  и  $10,5 \pm 0,5$ , то есть в пределах ошибки никак не перекрываются, а различие превышает 4 раза.

Для группы образцов №5 и №6 в сравнении с группой из образцов №7 и №8, при содержании углерода в 17%, количества белых клеток составляют  $175,0 \pm 1,5$  и  $45,8 \pm 11,3$  соответственно, то есть опять перекрытие в пределах ошибки отсутствует, а различие достигает почти четырех раз.

Для группы образцов №9, №10, №11 в сравнении с группой из единственного образца №12, имеющих содержание углерода 23%, различие достигает почти трех раз.

Далее для групп, соответствующих возрастанию содержания углерода, подобная тенденция сохраняется, причем ошибка по мере увеличения содержания углерода уменьшается. Так образцы, соответствующие содержанию углерода в 97%, то есть №30, №31, №32 все находятся в единственной группе, соответствующей количеству белых клеток 388,8 с ошибкой всего 6,9, то есть отклонение от среднего составляет менее 2%.

Количества черных клеток того и другого цвета в отношении группировки ведут себя подобным образом.

То есть можно сделать вывод, что группировка по принципу близости количества клеток того или другого цвета в полном поле, хотя и позволяет выделить ряд групп со сходными параметрами, но разброса параметров между образцами с одинаковой концентрацией углерода, в достаточной мере не устраняет.

## **15. Группировка по концентрации углерода**

Рассмотрим теперь группировку образцов по концентрации углерода. В отдельную группу выделяем несколько образцов, для которых концентрация

одинакова, что позволяет образовать девять групп со сходными внутри каждой группы концентрациями. Как и в предыдущем случае, для каждой группы вычисляем среднее арифметическое по всем образцам данной группы от количества клеток того и другого цвета в полном поле. Для оценки достоверности каждого полученного значения приводим также среднее квадратичное отклонение от среднего (среднюю квадратичную ошибку) по тем же образцам. Полученные данные приведены в таблице № 9.

**Таблица № 9.** Группировка образцов по концентрации углерода.

№№ групп	№№ образцов	Концентрация углерода	Количество клеток белых	Количество клеток черных
1А	1-4	5	$28,8 \pm 20,4$	$368,5 \pm 22,5$
2А	5-8	17	$110,4 \pm 65,1$	$291,5 \pm 63,0$
3А	9-12	23	$179,1 \pm 58,0$	$219,2 \pm 56,8$
4А	13-16	34	$163,5 \pm 66,0$	$236,2 \pm 66,0$
5А	17-19	41	$222,7 \pm 46,4$	$177,5 \pm 46,2$
6А	20-22	47	$197,2 \pm 18,0$	$202,8 \pm 17,4$
7А	23-26	53	$229,4 \pm 38,2$	$170,8 \pm 38,1$
8А	27-29	73	$292,7 \pm 15,8$	$107,5 \pm 15,6$
9А	30-32	97	$388,7 \pm 7,1$	$7,3 \pm 0,9$

Здесь общий порядок расположения столбцов и их содержание – те же, что в двух предыдущих таблицах. Для удобства дальнейшего рассмотрения слева добавлен еще один столбец, содержащий используемые далее обозначения групп (буква «А» введена для того, чтобы избежать путаницы с введенными ранее номерами образцов). Остальные столбцы соответствуют тем же параметрам, что и ранее. Средние значения и квадратичные отклонения теперь вычислялись по всем образцам данной группы.



В этом случае все группы насчитывают по три-четыре образца, однако параметры внутри каждой группы различаются сильнее, чем с первым случае, в результате чего квадратичное отклонение от среднего получается заметно больше.

Так например, для первой группы в таблице № 8 количество белых клеток равно  $47,0 \pm 13,0$ , тогда как для группы 1А в таблице № 9 то же количество равно  $28,8 \pm 20,4$ . То есть в первом случае отклонение составляет 27,7% от средней величины, а во втором – уже 70,8%, то есть возрастает в три раза. В обоих случаях здесь концентрация углерода равна 5%, а увеличение отклонения во втором случае происходит по причине включения в группу кроме образцов №1 и №2 также образцов №3 и №4, для которых среднее значение вместо 47,0 составляет всего 10,5, так что среднее значение меняется более чем в три раза, что и приводит к столь значительному росту отклонения.

## **16. Сравнение двух видов группировки образцов**

Группировку образцов по количеству клеток в полном поле (таблица № 8) можно развить далее, включая в одну группу образцы с различной концентрацией углерода, но близкими количествами тех и других клеток. Так можно образовать единую группу из образцов №1 и №2 в сочетании с образцами №7 и №8, первичные группы которых обладают количеством белых клеток  $47,0 \pm 13,0$  и  $45,8 \pm 11,3$  соответственно, однако при этом придется объединять в одну группу образцы с разным содержанием углерода в 5% (№1 и №2 и 17% (№7 и №8).

То есть во главу угла можно поставить не концентрации, а количество белых клеток на полных полях соответствующих карт проводимости. Однако следует заметить, что количество клеток является следствием применения метода электросиловой спектроскопии с последующей бинарной обработкой полученных карт. То есть классификация результатов метода электросиловой спектроскопии здесь будет опираться на параметр, получаемый из самого этого метода, что является в определенной степени субъективным.

С другой стороны, концентрация углерода определяется независимым методом экспресс-анализа, с методом электросиловой спектроскопии никак не связанным.

Можно полагать, что, поскольку целью настоящей работы является выяснение применимости метода электросиловой спектроскопии к анализу свойств шунгита, то более предпочтительным является не сравнение этого метода с самим собой (то есть группировка на основе количественного анализа карт проводимости), а сравнение этого метода с данными, получаемыми другим независимым методом, каковым является метод экспресс-анализа. Поэтому более предпочтительной можно полагать группировку не на основе количества клеток на полном поле, а на основе получаемой независимо концентрации углерода, то есть выделение групп образцов в соответствии с таблицей № 9. В рамках настоящей работы именно такой группировкой будем пользоваться далее.

### **17. Зависимость количества белых клеток от концентрации углерода**

Рассмотрим теперь соотношение площадей проводящей и непроводящей фаз на картах проводимости.

Сначала рассмотрим зависимость количества белых клеток на полном поле от объемной концентрации углерода, для чего обратимся к рис.3.

На этом рисунке  $N_C$  – количество белых клеток на полном поле (клетки углерода),  $C$  – объемная концентрация углерода. Точки соответствуют количеству белых клеток, получаемому из анализа карт. Эти значения, вместе с пределами ошибок, соответствуют четвертому столбцу таблицы № 9. Сплошная утолщенная линия – приближение к отмеченным точкам, построенное по методу наименьших квадратов. Пунктир – прямая, соответствующая отсутствию белых клеток при нулевой концентрации и полному числу клеток поля (400) при концентрации в 100%.

Поясним сначала получение кривой на рис.3 по методу наименьших квадратов. Будем следовать схеме расчета, приведенной в [28, стр.98-99].

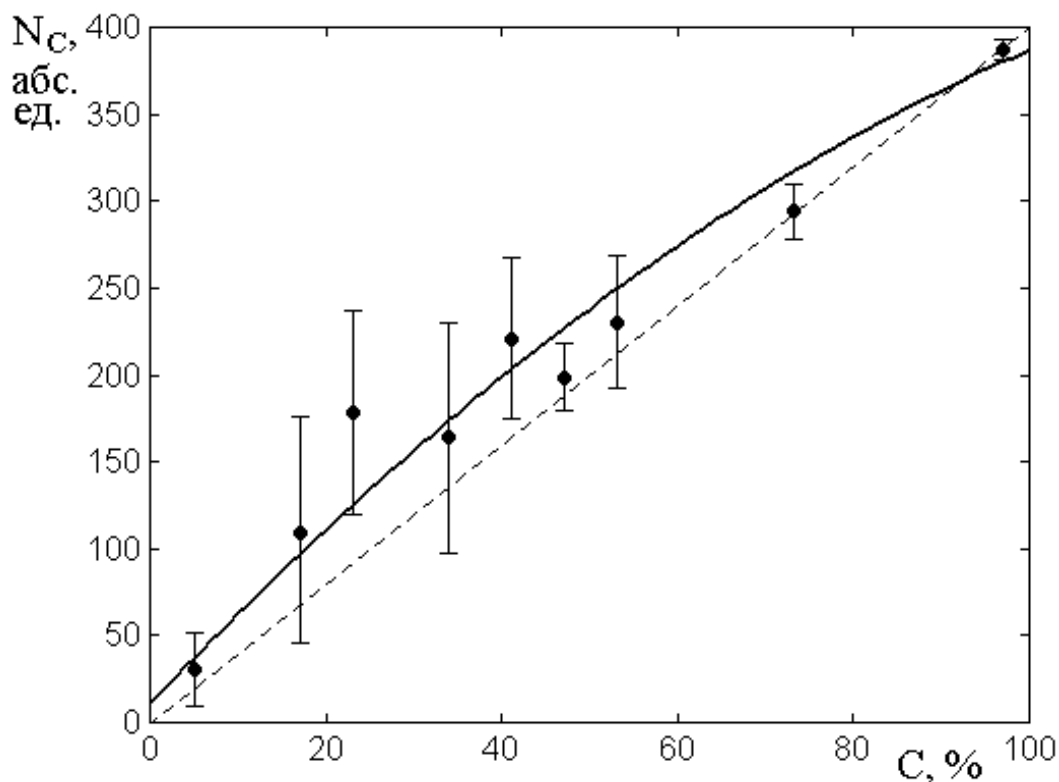


Рис.3. Зависимость количества белых клеток от объемной концентрации углерода.

Итак, будем искать приближение в виде квадратичной функции:

$$y = ax^2 + bx + c. \tag{1}$$

Исходя из данных таблицы № 9 составим две вспомогательные таблицы – «А» и «Б».

**Таблица № 10** – «таблица А». Базовые значения концентрации.

№ строки	$t^0$	$t^1$	$t^2$	$t^3$	$t^4$
1	–	–	–	–	–
2	1	0	0	0	0
3	1	5	25	125	625
4	1	17	289	4913	83521
5	1	23	529	12167	279841
6	1	34	1156	39304	1336336
7	1	41	1681	68921	2825761
8	1	47	2209	103823	4879681
9	1	53	2809	148877	7890481

10	1	73	5329	389017	28398241
11	1	97	9409	912673	88529281
12	1	100	10000	1000000	100000000
13	–	–	–	–	–
14	11	490	33436	2679820	234223768

В этой таблице в третьем столбце в качестве вспомогательного параметра  $t$  под обозначением  $t^I$  приведены значения объемной концентрации углерода, полученные методом экспресс-анализа. Именно эти значения отложены по горизонтальной оси на рис.3. В остальных столбцах приведены степени вспомогательного параметра  $t$  от нулевой до четвертой в порядке возрастания. В последней строке №14 приведены суммы всех чисел по каждому столбцу в отдельности.

**Таблица № 11** – «таблица Б». Значения количества белых клеток на полном поле при тех же концентрациях.

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	0	0	0
3	28,8	144,0	720,0
4	110,4	1876,8	31906,0
5	179,1	4119,3	94744,0
6	163,5	5559,0	189016,0
7	222,7	9130,7	374360,0
8	197,2	9668,4	435610,0
9	229,4	12158,0	644380,0
10	292,7	21367,0	1559800,0
11	388,7	37704,0	3657300,0
12	400,0	40000,0	4000000,0
13	–	–	–
14	2212,0	141730,0	10987826,0

Строки этой таблицы соответствуют строкам таблицы «А». Во втором столбце под вспомогательным обозначением  $Q$  приведены количества белых клеток, соответствующие четвертому столбцу таблицы № 9 (без пределов отклонения). В третьем с четвертом столбцах приведены соответственно величины  $tQ$  и  $t^2Q$ , где значения  $t$  и  $t^2$  приведены в третьем и четвертом столбцах таблицы «А». В строке №14, как и в таблице «А», приведены суммы значений по всему соответствующему столбцу.

На основании и таблиц «А» и «Б» составляем систему уравнений для параметров предполагаемого квадратичного полинома:

$$33436 a + 490 b + 11 c = 2212.$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = 141730.$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = 10987826.$$

Числовые коэффициенты этой системы уравнений получаются из нижней строки (№14) таблицы «А» в порядке справа налево с шагом в одну клетку. Правые части уравнений получаются из нижней строки (№14) таблицы «Б» в порядке слева направо по одному.

Решение этой системы в настоящей работе выполнялось с помощью офисной программы «Excel» через построение обратной матрицы (очевидно, допустимо решение любым другим способом, например по методу Крамера, что приведет к тем же результатам). При этом были получены следующие значения коэффициентов полинома:  $a = -0,015704$ ,  $b = 5,331328$ ,  $c = 11,34012$ .

Таким образом, искомая функция (1) принимает вид:

$$y = -0,015704 x^2 + 5,331328 x + 11,34012. \quad (2)$$

Именно эта функция приведена на рис.3 в виде сплошной утолщенной линии  $N_C(C)$ .

Из рисунка можно видеть, что приближенная зависимость количества белых клеток от концентрации углерода (сплошная кривая) довольно близко

подходит к прямой линии (пунктир), отражающей линейную связь между концентрацией и количеством белых клеток. Однако следует заметить, что все точки, полученные из анализа карт проводимости, лежат несколько выше упомянутой прямой, что обеспечивает некоторый выгиб сплошной линии вверх. Относительная величина такого превышения максимальна при малой концентрации и уменьшается по мере ее увеличения. Так например, при концентрации 20% прямая (пунктир) проходит на уровне 75 абс.ед, а приближенная кривая – на уровне 110 абс.ед., то есть относительное превышение составляет  $(110 - 75)/75 = 0,467$ , тогда как при концентрации 80% те же уровни равны 315 и 340 абс.ед, так что относительное превышение составляет всего  $(340 - 315)/315 = 0,079$ , то есть меньше почти в шесть раз. Можно полагать, что нелинейный характер зависимости числа белых клеток от концентрации связан с тем, что анализ карт проводимости отражает поверхностное распределение углерода, тогда как метод экспресс-анализа дает объемное его содержание. Более подробно вопрос о соотношении поверхностного и объемного содержания рассматривается далее.

### **18. Зависимость количества черных клеток от концентрации углерода**

Рассмотрим теперь зависимость количества черных клеток на полном поле от объемной концентрации углерода, для чего обратимся к рис.4.

На этом рисунке  $N_S$  – количество черных клеток на полном поле (клетки углерода),  $C$  – объемная концентрация углерода. Точки соответствуют количеству черных клеток, получаемому из анализа карт. Эти значения, вместе с пределами ошибок, соответствуют пятому столбцу таблицы № 9. Сплошная утолщенная линия – приближение к отмеченным точкам, построенное по методу наименьших квадратов. Пунктир – прямая, соответствующая полному числу черных клеток поля (400) при нулевой концентрации углерода (то есть на поле везде один кварц) и нулевому числу черных клеток при концентрации углерода в 100% (то есть здесь кварца уже совсем нет).

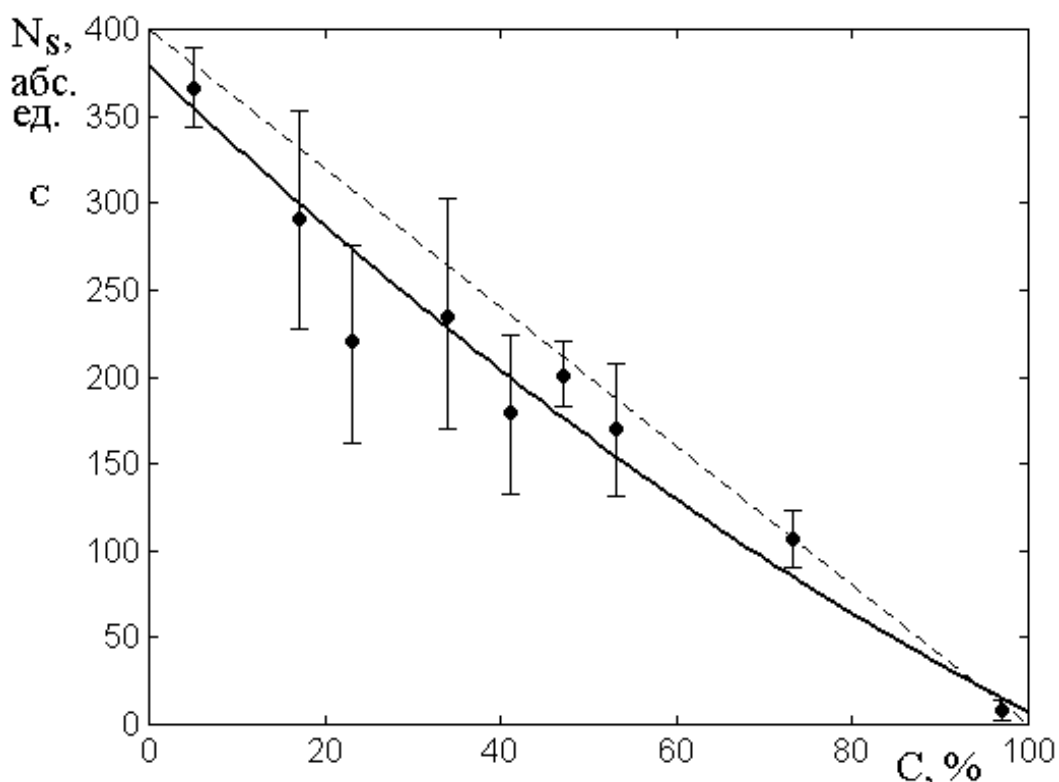


Рис.4. Зависимость количества черных клеток от объемной концентрации углерода.

Линия, как и ранее, получена по методу наименьших квадратов. Приближение ищется также в виде квадратичного полинома (1). При этом таблица «А», в основе которой лежит концентрация углерода, остается той же самой, что и таблица «А» в предыдущем случае (таблица № 10). Однако таблица «Б», отражающая распределение черных клеток, в основе которой лежит количество черных клеток (пятый столбец в таблице № 9) существенным образом отличается и имеет следующий вид:

**Таблица № 12** – «таблица Б». Значения количества черных клеток на полном поле при тех же концентрациях.

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	400	0,0	0,0
3	368,5	1842,5	9212,5
4	291,5	4955,5	84244,0
5	219,2	5041,6	115960,0

6	236,2	8030,8	273050,0
7	177,5	7277,5	298380,0
8	202,8	9531,6	447990,0
9	170,8	9052,4	479780,0
10	107,5	7847,5	572870,0
11	7,37	708,1	68686,0
12	0,0	0,0	0,0
13	–	–	–
14	2181,0	54288,0	2350172,0

Система уравнений для черных клеток, построенная на основе этих таблиц (№10 и №12):

$$33436 a + 490 b + 11 c = 2181.$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = 54288.$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = 2350172.$$

Решение этой системы:  $a = 0,0110531$ ,  $b = -4,825962$ ,  $c = 379,64986$ .

Искомая функция (1) принимает вид:

$$y = 0,0110531 x^2 - 4,825962 x + 379,64986. \quad (3)$$

Именно эта функция приведена на рис.4 в виде сплошной утолщенной линии  $N_S(C)$ .

Из рисунка можно видеть, что приближенная зависимость количества черных клеток от концентрации углерода (сплошная кривая) довольно близко подходит к прямой линии (пунктир), отражающей линейную связь между концентрацией и количеством черных клеток. Однако следует заметить, что все точки, полученные из анализа карт проводимости, лежат несколько ниже упомянутой прямой, что обеспечивает некоторый выгиб сплошной линии вниз. Относительная величина такого снижения уровня минимальна при малой концентрации и увеличивается по мере ее увеличения. Так например, при концентрации 20% прямая (пунктир) проходит на уровне 320 абс.ед, а



приближенная кривая – на уровне 280 абс.ед., то есть относительное снижение уровня составляет  $(320 - 280)/320 = 0,125$ , тогда как при концентрации 80% те же уровни равны 75 и 55 абс.ед, так что относительное снижение уровня составляет уже  $(75 - 55)/75 = 0,267$ , то есть увеличивается больше чем в два раза. Можно полагать, что нелинейный характер зависимости числа черных клеток от концентрации также связан с тем, что анализ карт проводимости отражает поверхностное распределение углерода, тогда как метод экспресс-анализа дает объемное его содержание. Более подробно вопрос о соотношении поверхностного и объемного содержания также рассматривается далее.

Из сравнения с предыдущим случаем можно видеть, что кривые на рис.3 и рис.4, соответствующие белым и черным клеткам, полностью дополняют друг друга до величины 400 абс.ед, что отражает тот факт, что сумма белых и черных клеток на одном поле всегда равна полному числу клеток поля (400 клеток). То есть обе кривые имеют дополняющий друг друга характер и причины их выгиба вверх или вниз – одни и те же.

### **19. Перевод поверхностной концентрации в объемную**

В предыдущих разделах получено количество клеток того и другого цвета. Рассмотрим теперь соотношение площадей проводящей и непроводящей фаз на картах проводимости. Соотношение этих площадей отражает концентрацию по площади, тогда как метод экспресс-анализа дает концентрацию по объему. То есть для сравнения концентраций, получаемых обоими методами надо от концентрации по площади перейти к концентрации по объему. Покажем далее, что для этого надо значения, полученные путем анализа карт проводимости, возвести в степень  $3/2$ .

Итак, в предыдущих разделах найдены суммарные площади областей, составленных из белых и черных клеток в пределах одного поля для каждого данного образца. Эти площади отражают соотношение проводящей и непроводящей фаз на поверхности образца, то есть можно сказать «поверхностную концентрацию» проводящей фазы. Однако измеренная методом экспресс-анализа концентрация углерода характеризует соотношение

проводящей и непроводящей фаз не для площадей, а для объемов материала. Для сравнения концентраций, получаемых тем и другим методом нужен способ перевода поверхностной концентрации в объемную, который поясним далее с помощью рис.5.

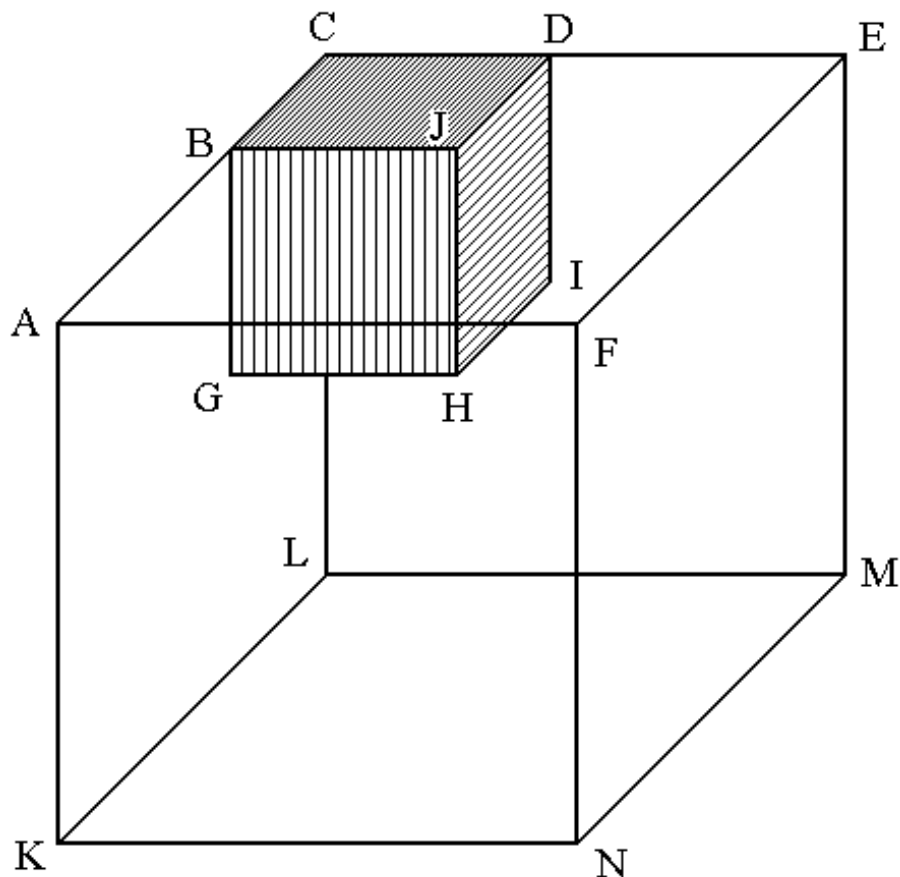


Рис.5. К переводу поверхностной концентрации в объемную.

На этом рисунке изображена единичная ячейка материала в виде большого куба, вершины которого обозначены буквами А, С, Е, F, К, L, М, N. При этом проводящая фаза занимает малый куб с вершинами в точках В, С, D, J, G, I, H (одна из вершин не показана так как заслонена передними гранями куба).

Обозначим длину ребра малого куба через  $a$ , а длину ребра большого – через  $b$ .

Предположим, что на плоскости ACEF известно отношение площади, соответствующей проводящей фазе, к общей площади всей грани. Исходя из

этого отношения, надо найти отношение объема, соответствующего проводящей фазе к полному объему всей ячейки в целом.

Площадь верхней грани малого куба равна  $S_a = a^2$ . Площадь верхней грани большого куба равна  $S_b = b^2$ . Соотношение площадей этих граней дает поверхностную концентрацию

$$\tilde{N}_P = \frac{S_a}{S_b}, \quad (4)$$

которая определяется отношением числа белых клеток к общему числу клеток поля. Если число  $C_P$  известно из анализа карт проводимости, то это позволяет определить отношение длин ребер малого и большого куба в виде:

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{S_a}{S_b}}. \quad (5)$$

Объемная концентрация определяется соотношением объемов малого и большого кубов, то есть:

$$C_V = \frac{a^3}{b^3}. \quad (6)$$

Отсюда с учетом (5), получаем:

$$C_V = \left( \frac{S_a}{S_b} \right)^{3/2} = (C_P)^{3/2}. \quad (7)$$

То есть, для перевода поверхностной концентрации в объемную надо относительное число белых клеток полного поля возвести в степень  $3/2$ .

## 20. Сравнение концентраций, полученных обоими методами

В предыдущих разделах получены относительные величины площадей проводящей и непроводящей фаз (углерода и кварца) на картах проводимости, снятых методом электросилового спектроскопии, в зависимости от объемной концентрации углерода. Также показано, как поверхностную концентрацию, полученную из анализа карт проводимости, можно перевести в объемную.

Поставим теперь вопрос, как соотносится полученная таким способом объемная концентрация углерода с объемной же концентрацией углерода, но полученной методом экспресс-анализа.

Сначала более подробно рассчитаем объемную концентрацию, получаемую по анализу карт проводимости. Ограничимся рассмотрением только белых клеток, как отражающих содержание проводящей фазы, соответствующей углероду. Получаемые данные приведены в таблице № 13.

**Таблица № 13.** Объемная концентрация, получаемая по картам проводимости.

№ гр.	Количество. клеток белых абсолютное	Количество. клеток белых относительное	Концентрация объемная средняя	Концентрация объемная по интервалу
1А	$28,8 \pm 20,4$	$0,0720 \pm 0,0510$	0,0193	$0,0230 \pm 0,0202$
2А	$110,4 \pm 65,1$	$0,2760 \pm 0,1627$	0,1450	$0,1644 \pm 0,1262$
3А	$179,1 \pm 58,0$	$0,4478 \pm 0,1450$	0,2997	$0,3115 \pm 0,1449$
4А	$163,5 \pm 66,0$	$0,4088 \pm 0,1650$	0,2614	$0,2775 \pm 0,1571$
5А	$222,7 \pm 46,4$	$0,5568 \pm 0,1160$	0,4155	$0,4223 \pm 0,1296$
6А	$197,2 \pm 18,0$	$0,4930 \pm 0,0450$	0,3462	$0,3472 \pm 0,0473$
7А	$229,4 \pm 38,2$	$0,5735 \pm 0,0955$	0,4343	$0,4388 \pm 0,1083$
8А	$292,7 \pm 15,0$	$0,7318 \pm 0,0375$	0,6260	$0,6266 \pm 0,0481$
9А	$388,7 \pm 7,1$	$0,9718 \pm 0,0177$	0,9580	$0,9582 \pm 0,0265$

Здесь в первом столбце – номер группы при группировке по концентрации – тот же, что в таблице № 9, Во втором столбце приведено количество белых клеток на полном поле (содержащем 400 клеток). Данные этого столбца совпадают с таковыми в четвертом столбце таблицы № 9.

В третьем столбце приведено относительное количество белых клеток на том же поле (то есть данные второго столбца разделены на 400). В четвертом столбце приведено среднее значение объемной концентрации, получаемое

путем возведения в степень  $3/2$  среднего значения из третьего столбца. Здесь пределы отклонения намеренно не приведены, так как возведение в степень отклонения, приведенного в третьем столбце, дает результаты, заведомо заниженные, не отражающее реального отклонения от среднего значения. Для получения более точных результатов возведение в степень было произведено по обоим краям допустимого интервала объемной концентрации, после чего из полученных двух значений вычислялось среднее с соответствующим отклонением.

Так например, для группы 1А крайние значения количества клеток в соответствии с третьим столбцом равнялись: нижнее:  $0,0720 - 0,0510 = 0,0210$ , верхнее:  $0,0720 + 0,0510 = 0,1230$ . Те же значения по объему (после возведения в степень  $3/2$ ) равны: нижнее:  $0,0210^{3/2} = 0,0030$ , верхнее:  $0,1230^{3/2} = 0,0431$ . Их этих двух величин получаем среднее значение  $(0,0030 + 0,0431)/2 = 0,0230$ . Аналогично находим отклонение: от нижнего края:  $0,0030 - 0,0230 = -0,0200$ , от верхнего края:  $0,0431 - 0,0230 = 0,0201$ . То есть среднее отклонение краев интервала по объему равно:  $(0,0200 + 0,0201)/2 = 0,02015 \approx 0,0202$ . В результате получаем полное значение концентрации по объему с отклонением по концам интервала  $0,0230 \pm 0,0202$ , которое и приведено в пятом столбце таблицы на строке, соответствующей группе 1А.

Значения концентрации для остальных групп образцов, полученные аналогичным образом, приведены в пятом столбце таблицы № 13.

Теперь проведем сравнение этих значений концентрации со значениями концентрации, получаемыми методом экспресс – анализа, для чего обратимся к таблице № 14.

Здесь в первом столбце приведены наименования групп образцов, соответствующие таблицам № 9 и № 13. Во втором столбце приведены значения концентрации, полученные методом экспресс-анализа. Эти данные впервые приведены в таблице № 2 и используются в качестве опорных на всем протяжении настоящей работы.

В третьем столбце приведены значения объемной концентрации, полученные методом электросилового спектроскопии путем анализа карт проводимости. Эти данные с точностью до перевода в проценты, приведены в пятом столбце таблицы № 13.

**Таблица № 14.** Сравнение объемных концентраций углерода, полученных методами электросилового спектроскопии и экспресс-анализа.

№ гр.	Концент. по методу экспресс-анализа (%)	Концент. по методу эл.-сил. спектр. (%)	Различие между данными методами абсолютное	Различие между данными методами относительное
1А	5,00	$2,30 \pm 2,00$	$- 2,70 \pm 2,35$	$- 0,540 \pm 0,470$
2А	17,00	$16,44 \pm 12,62$	$- 0,56 \pm 0,43$	$- 0,059 \pm 0,253$
3А	23,00	$31,15 \pm 14,49$	$+ 8,15 \pm 3,79$	$+ 0,348 \pm 0,165$
4А	34,00	$27,75 \pm 15,71$	$- 6,25 \pm 3,54$	$- 0,176 \pm 0,104$
5А	41,00	$42,23 \pm 12,96$	$+ 1,23 \pm 0,38$	$+ 0,024 \pm 0,009$
6А	47,00	$34,72 \pm 4,73$	$- 12,28 \pm 1,67$	$- 0,255 \pm 0,036$
7А	53,00	$43,88 \pm 10,83$	$- 9,12 \pm 2,25$	$- 0,170 \pm 0,042$
8А	73,00	$62,66 \pm 4,81$	$- 10,34 \pm 0,79$	$- 0,137 \pm 0,010$
9А	97,00	$95,82 \pm 2,65$	$- 1,18 \pm 0,03$	$- 0,010 \pm 0,0003$

В четвертом столбце приведены величины разности между данными третьего и второго столбцов и в пятом – относительные значения тех же величин, отнесенные к концентрации, полученной методом экспресс-анализа. Так например для группы 1А, где данные экспресс-анализа равны 5%, а данные электросилового спектроскопии 2,30%, различие между данными методов составляет  $5,00 - 2,30 = 2,70$ . Поскольку интервал отклонения для метода экспресс-анализа (второй столбец) отсутствует, а для метода электросилового спектроскопии (третий столбец) имеет место, то предел интервала различия данных методов возьмем просто пропорциональным отклонению данных метода электросилового спектроскопии, то есть составляем пропорцию:

$2,70/2,30 = x/2,00$ , откуда получаем:  $x = 2,3478 \approx 2,35$ . Именно это значение берем за отклонение от среднего, так что получаем:  $- 2,70 \pm 2,35$ , что и приведено в четвертом столбце в строке, соответствующей группе 1А. Остальные значения в этом столбце получаем аналогичным образом.

В пятом столбце приведены те же значения, что и в четвертом в отношении к концентрации, полученной методом экспресс-анализа. То есть например для группы 1А делим  $- 2,70 \pm 2,35$  на 5,00, что и дает значение  $- 0,540 \pm 0,470$ , приведенное в пятом столбце. Таким образом, в этом столбце приведены значения относительных различий между объемными концентрациями, получаемыми обоими методами.

Можно полагать, что наиболее объективным параметром, характеризующим сравнительные данные методов, является среднее значение относительного отклонения по всем группам образцов, то есть по всему пятому столбцу. Вычисление арифметического среднего со средним квадратичным отклонением дает:  $- 0,1083 \pm 0,2247$ . При этом крайние значения относительного отклонения: нижнее:  $- 0,1083 - 0,2247 = - 0,3330$ , верхнее:  $- 0,1083 + 0,2247 = 0,1164$ .

Таким образом, можно считать, что метод электросилового спектроскопии по сравнению с методом экспресс-анализа дает значения концентрации довольно близкие, но слегка заниженные, примерно на 11%.

## 21. Графическая интерпретация сравнения методов

Однако из таблицы можно видеть, что по мере увеличения концентрации (по пятому столбцу сверху вниз) отклонение различия от среднего по абсолютной величине значительно убывает, так что, начиная с 54% для группы 1А, падает до 1% для группы 9А. Поэтому представляет интерес проследить отклонение различия от среднего в зависимости от концентрации более подробным образом.

Рассмотрим рис.6, где показано относительное отличие концентраций друг от друга в зависимости от концентрации, полученной методом экспресс-анализа. На этом рисунке  $C_S$  – концентрация углерода, полученная из анализа

карт проводимости (пятый столбец таблицы № 14,  $C_0$  – концентрация углерода, полученная методом экспресс-анализа, совпадающая с концентрацией  $C$  (таблица № 2), отложенной по горизонтальной оси рисунка. Величина  $(C_S - C_0)/C_0$  – относительное отклонение концентрации, полученной из анализа карт проводимости, от концентрации, полученной методом экспресс-анализа.

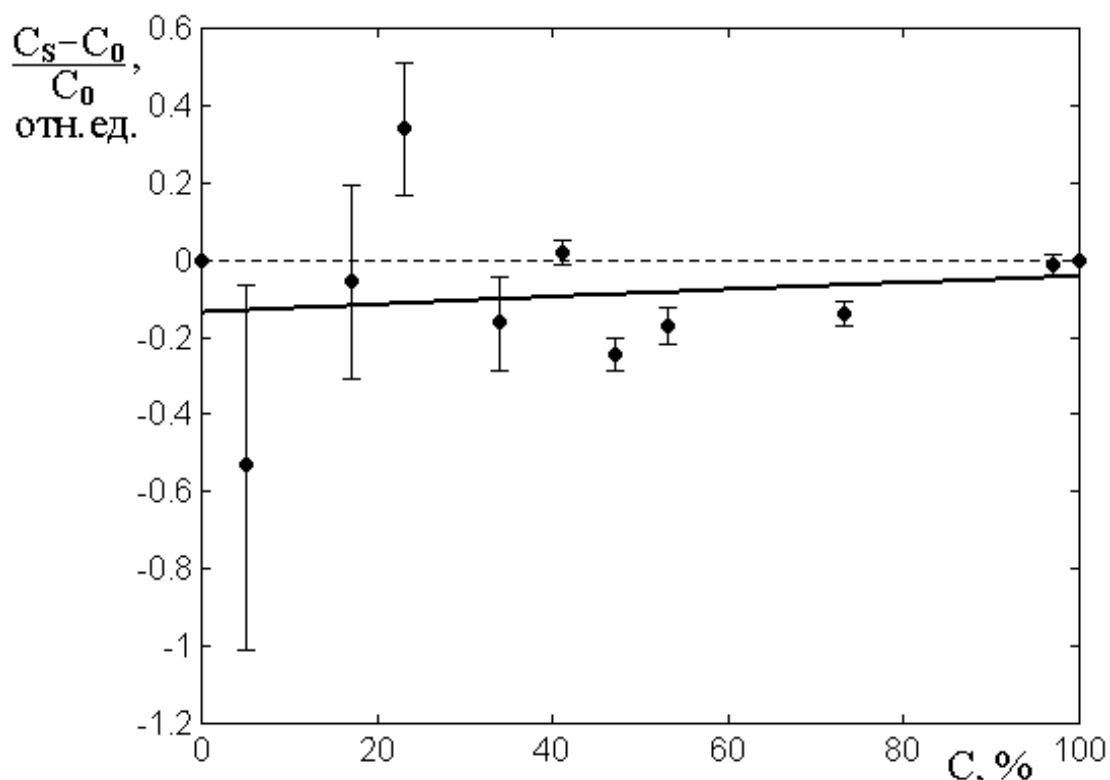


Рис.6. Относительное отличие концентраций друг от друга в зависимости от концентрации, полученной методом экспресс-анализа.

Точки построены по данным пятого столбца таблицы № 14. Горизонтальная пунктирная прямая соответствует нулевому отклонению, как если бы обе концентрации совпадали.

Сплошная линия – приближение значений отклонений, приведенных в пятом столбце таблицы № 14, построенное методом наименьших квадратов. При построении этой линии использовалась та же таблица «А» (таблица № 10), а в качестве таблицы Б использовалась таблица № 15.



**Таблица № 15** – «таблица Б». Значения относительного различия между данными методов по измерению концентраций.

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	0,0	0,0	0,0
3	– 0,5400	– 2,700	– 13,5000
4	– 0,0590	– 1,0030	– 17,0510
5	+ 0,3480	+ 8,0040	+ 184,0920
6	– 0,1760	– 5,9840	– 203,4560
7	+ 0,0240	+ 0,9840	+ 40,3440
8	– 0,2550	– 11,9850	– 563,2950
9	– 0,1700	– 9,0100	– 477,5300
10	– 0,1370	– 10,0010	– 730,0730
11	– 0,0100	– 0,9700	– 94,0900
12	0,0	0,0	0,0
13	–	–	–
14	– 0,9750	– 32,6650	– 1874,6000

Здесь во втором столбце приведены значения относительного различия между данными методов по измерению концентраций, соответствующие основным частям значений, приведенных в пятом столбце таблицы № 14, а в следующих двух столбцах – те же значения, умноженные на степени вспомогательного параметра  $t$ .

Как и ранее, приближение ищем в виде квадратичного полинома (1). На основании данных обеих таблиц получается следующая система уравнений для определения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ :

$$33436 a + 490 b + 11 c = -0,9750.$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = -32,6650.$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = -1874,6000.$$

Решение этой системы имеет вид:

$$a = -1,43 \cdot 10^{-6}, \quad b = +0,0010738, \quad c = -0,132133.$$

Подставляя  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в (1), получаем искомую функцию приближения в виде:

$$y = -1,43 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + 0,0010738 \cdot x - 0,132133. \quad (8)$$

Именно эта функция представлена утолщенной сплошной линией на рис.6.

При рассмотрении рис.6, как и таблицы № 15, следует учитывать, что отличие между методами отсутствует на нулевой линии (пунктир на рис.6). Из рисунка можно видеть, что приближенная функция близка к прямой линии, проходящей несколько ниже нулевого уровня, соответствующего совпадению концентраций (пунктир), причем по мере увеличения концентрации различие между значениями, полученными обоими методами, монотонно убывает. Так при концентрации вблизи нуля различие методов составляет около 12%, а при стремлении концентрации к 100% уменьшается до 2-3%. Столь высокая близость методов позволяет рассматривать метод электросиловой спектроскопии как инструмент определения концентрации углерода в шунгите, применимый без уничтожения образца. Такую возможность кратко рассмотрим в следующем разделе.

## **22. Метод электросиловой спектроскопии как неразрушающий метод определения содержания углерода в шунгите**

Рассмотрим возможность применения электросиловой спектроскопии в качестве неразрушающего метода определения содержания углерода в шунгите.

Введем вспомогательное обозначение:

$$\delta C_S = (C_S - C_0)/C_0. \quad (9)$$

Из выражения (8) можно видеть, что первое слагаемое более чем на два порядка меньше двух последующих, так что в первом приближении сплошную кривую на рис.6 можно довольно точно приблизить прямой:

$$(C_S - C_0)/C_0 = 0,0010738 C_0 - 0,132133, \quad (10)$$

или, с учетом (9):

$$\delta C_S = 0,0010738 C_0 - 0,132133. \quad (11)$$

Если известна величина  $\delta C_S$ , то это выражение позволяет найти  $C_0$ :

$$C_0 = \frac{\delta C_S + 0,132133}{0,0010738}. \quad (12)$$

Эту формулу можно рассматривать как способ пересчета концентрации, полученной методом электросиловой спектроскопии в концентрацию, полученную методом экспресс-анализа. То есть, если имеется образец с неизвестной заранее концентрацией углерода, то, не применяя к нему метод экспресс-анализа, то есть не разрушая образец, можно узнать требуемую концентрацию, воспользовавшись методом электросиловой спектроскопии с учетом пересчета по формуле (12).

Таким образом, метод электросиловой спектроскопии может явиться неразрушающим методом определения концентрации углерода в шунгите.

Точность метода будет возрастать по мере увеличения содержания углерода. Так из рис.6 можно видеть, что при содержании углерода менее 10% точность (отклонение) может составлять порядка 12%, а при увеличении концентрации до 90% и более точность возрастает до 2-3%.

С точки зрения практической реализации метода можно указать, что измерения следует производить на плоскости участка, вырезанного из объемного куска шунгита, не в одной точке, а в нескольких, хотя бы не менее пяти, как можно больше удаленных друг от друга. При этом для каждой точки следует снять соответствующую карту проводимости и выполнить соответствующий расчет концентрации, после чего для получения более объективных данных найденные значения должны быть усреднены с получением соответствующего квадратичного отклонения. При этом могут быть получены интересные данные, касающиеся однородности материала из каждого месторождения в отдельности, а также сравнение материалов, полученных из разных месторождений. Следует отметить однако, что подобный статистический анализ требует получения значительного количества

новых образцов, для реализации которых необходимы дальнейшие более подробные исследования месторождений шунгита в экспедиционных условиях.

### **Заключение**

Выполнено исследование структурных свойств природного графеносодержащего материала шунгита. Образцы для исследования получены из месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Загогино, Максово, Чеболакша). Главным объектом исследования явилось объемное содержание (концентрация) проводящего углерода, разделенного прослойками из непроводящего кварца.

В качестве основного метода определения концентрации углерода был избран неразрушающий метод электросиловой спектроскопии. В качестве контрольного использовался метод экспресс-анализа, состоящий в химическом анализе весового содержания углерода в газах, получающихся при сжигании шунгита в трубчатой печи.

В силу физического содержания метода, результатом экспресс-анализа являлась весовая концентрация углерода в сжигаемом образце. Однако метод электросиловой спектроскопии позволяет определить только поверхностные свойства материала. С целью возможности сопоставления результатов, получаемых обоими методами, был предложен способ пересчета весовой концентрации в объемную. В качестве основы для пересчета было сделано предположение о равенстве объемов, занимаемых атомом углерода и объемов составляющих кварца – атомов кремния и кислорода. Обсуждена корректность такого предположения. Отмечено, что его принятие приводит ко вполне правдоподобным результатам, согласующимся с экспериментом.

Исследуемые образцы были изготовлены путем механического вырезания пластин из объемных кусков шунгита размером до нескольких сантиметров, полученных из разных месторождений, с последующей шлифовкой и полировкой получающейся плоской поверхности. Всего было исследовано 32 образца с весовым содержанием углерода (измеренным методом экспресс-анализа) от 3 до 96 процентов.

Анализ свойств образцов проводился с помощью атомного силового микроскопа. Электрические свойства образца определялись путем измерения сопротивления растекания электрического тока между острием кантилевера и поверхностью образца. Типичный размер исследованных полей образца составлял 20 на 20 мкм. На некоторых образцах проводились измерения на участках меньшей площади вплоть до 3 на 3 мкм. Пространственное разрешение микроскопа составляло 0,03 мкм. Результатом измерений являлись двухцветные карты проводимости, представляющие собой близкое к хаотическому чередование участков белого и черного цвета. При этом белые участки соответствовали проводящему углероду, а черные – непроводящему кварцу.

Для характеристики полученных карт проводимости кратко обсуждены две предложенные ранее модели структуры шунгита – «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Отмечены особенности обеих моделей, находящие свое отражение в структуре полученных карт проводимости.

Для более подробного выявления пространственной структуры распределения углерода, карты проводимости подвергались бинарной обработке. Для этого на карту накладывалась квадратная сетка из квадратных ячеек размером 20 на 20 ячеек, после чего те ячейки, в которых площадь, занимаемая черным цветом, составляла больше половины площади ячейки, окрашивались целиком в черный цвет, а те ячейки, где площадь, занимаемая черным цветом, составляла меньше половины площади ячейки, окрашивались в белый цвет.

Полученные таким образом бинарные карты из 400 ячеек подвергались статистической обработке. Для этого подсчитывалась суммарная площадь, занимаемая ячейками того и другого цвета, откуда получалась характеристика пространственного распределения углерода по площади образца. Было выявлено, что полученные значения площади белых и черных областей имеют значительный разброс, достигающий до нескольких раз.

Для выяснения общих статистических закономерностей были предложены две системы группировки образцов – по величине полей того и другого цвета на картах проводимости и по величине объемного содержания углерода, полученного на основе метода экспресс-анализа. Было показано, что первый метод, хотя и приводит к определенному единству образцов по величине полей карт проводимости, но разброса по концентрации углерода не устраняет. Второй метод приводит к некоторому увеличению разброса по величине полей карт проводимости, но хорошо согласует образцы по содержанию углерода. Поэтому в качестве основного для исследования был выбран второй метод, позволивший разбить полное количество образцов на девять групп, распределенных по концентрации углерода более или менее равномерно в интервале от 5 до 97 процентов.

Для выявления корректности бинарной обработки было выполнено исследование влияния величины шага сетки на распределение клеток того и другого цвета. Было показано, что влияние шага сетки проявляется в большей степени для той фазы, содержание которой относительно другой фазы достаточно мало. В остальных случаях можно полагать, что результаты дискретизации карты проводимости от шага сетки зависят не более чем на единицы процентов. В рамках настоящей работы была признана оптимальной сетка размером 20 на 20 ячеек по той и другой координате, в результате содержащая 400 квадратных ячеек.

Были измерены параметры получающегося поля, то есть количество ячеек того и другого цвета по каждому образцу в отдельности. В соответствии с принятой группировкой выполнена статистическая обработка полученных результатов с вычислением арифметического среднего и квадратичного отклонения. Было показано, что по мере увеличения концентрации углерода количество белых клеток возрастает, а черных убывает, что отражает относительную площадь соответствующих фаз. Показано также, что даже при одной и той же концентрации углерода структурные параметры карт проводимости имеют значительный разброс, достигающий нескольких раз,

однако уменьшающийся по мере увеличения концентрации. В качестве возможной причины столь сильного разброса отмечен близкий к хаотическому характер пространственного распределения углеродной и кварцевой составляющих шунгита, обусловленный его природным происхождением.

Исследована зависимость количества белых клеток бинарных полей карт проводимости по группам от объемной концентрации углерода. В качестве приближения к наблюдаемым результатам предложена эмпирическая формула в виде квадратичного полинома, построенная по методу наименьших квадратов. По данным концентрации и площади полей построена система уравнений, решение которой с помощью офисной программы «Excel» через построение обратной матрицы, дало численные значения коэффициентов искомого квадратичного полинома.

В результате графического построения полученной приближенной зависимости было показано, что она довольно близко подходит к прямой линии, отражающей линейную связь между концентрацией углерода и количеством белых клеток. Отмечено некоторое превышение приближенной зависимости над этой прямой и ее выгиб вверх в сторону большей концентрации. В качестве возможной причины такого отличия высказано предположение о не вполне уверенной степени корректности пересчета весовой концентрации в объемную, в том числе из-за превышения объема атомов кремния над объемами атомов углерода и кислорода. Графическое построение подобной зависимости для черных клеток полного поля дало такую же кривую с теми же особенностями, расположенную ниже прямой, соответствующей линейной связи между концентрацией углерода и количеством клеток. Было отмечено, что сумма той и другой кривой соответствует полному количеству клеток поля, равному 400 абс.ед.

С целью сравнения поверхностного распределения областей того и другого цвета по поверхности поля, был выполнен пересчет плоскостной концентрации в объемную. В предположении единства структуры как по поверхности, так и по глубине образца, было показано, что для перевода

поверхностной концентрации в объемное содержание углерода следует значения поверхностной концентрации возвести в степень  $3/2$ .

Выполнено сравнение значений концентрации углерода, полученных двумя методами: по картам проводимости и по методу экспресс-анализа. Показано, что метод электросиловой спектроскопии по сравнению с методом экспресс-анализа дает значения концентрации довольно близкие, но слегка заниженные, примерно на 11%. На основе графической интерпретации методом наименьших квадратов получена эмпирическая зависимость различия между результатами, полученными обоими методами, от объемной концентрации углерода. Показано, что приближенная функция близка к прямой линии, проходящей несколько ниже нулевого уровня, соответствующего совпадению концентраций. По мере увеличения объемной концентрации различие между значениями, полученными обоими методами, монотонно убывает. Показано, что при концентрации вблизи нуля различие методов составляет около 12%, а при стремлении концентрации к 100% уменьшается до 2-3%.

Отмечено, что высокая близость результатов обоих методов позволяет рассматривать метод электросиловой спектроскопии как удобный инструмент определения концентрации углерода в шунгите, применимый без уничтожения образца. Предложена аналитическая зависимость, позволяющая определить концентрацию углерода по данным электросиловой спектроскопии и даны некоторые практические рекомендации по использованию метода. В качестве важнейшего требования для развития работ отмечена необходимость дальнейших исследований месторождений шунгита в экспедиционных условиях.

### **Благодарность**

Авторы признательны В.С.Власову (Сыкт ГУ) за обсуждение работы и полезные замечания.

Экспериментальная часть работы (снятие карт проводимости) выполнена за счет гранта РФФИ: №17-02-01138.



Теоретическая часть (модельная интерпретация и статистическая обработка результатов) выполнены при финансовой поддержке за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-22-00279).

### **Литература**

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получения, свойства и применение. // Нанотехника. 2008. №10. С.37.
2. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. // РЭ. 2003. Т.48. №2. С.196.
3. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. Высокочастотная магнитная проницаемость композитных материалов, содержащих карбонильное железо. // ЖТФ. 1989. Т.59. №6. С.88.
4. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Новополоцк: ПГУ. 2012. №4. С.103.
5. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.
6. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (под ред. Е.Ф.Дюккиева). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.
7. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74.
8. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии. // Кристаллография. 2016. Т.61. №1. С.74.

9. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. Взаимодействие электромагнитных волн с периодическими решетками микро- и нанолент графена в терагерцовом диапазоне. // ЖТФ. 2016. Т.86. №2. С.119.

10. Макеева Г.С., Голованов О.А. Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок. Пенза: Изд. ПГУ. 2018.

11. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера. 2005.

12. Banerjee S., Sardar M., Gayathri N., Tyagi A.K., Baldev Raj. Enhanced conductivity in graphene layers and at their edges. // APL. 2006. V.88. №6. P.062111.

13. Голубев Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода). // ФТТ. 2013. Т.55. №5. С.995.

14. Shumilova T.G., Golubev Ye.A., Mayer J., Shevchuk S.S., Radaev V.A., Isaenko S.I., Tkachev S.N. // Carbon. 2017. V.114. P.724.

15. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. шк. 1987.

16. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // ПЖТФ. 2018. Т.44. №9. С.12.

17. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры, проводимости и СВЧ свойств графеносодержащего шунгита. // «Журнал радиоэлектроники». 2017. №9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.

18. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. // Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск. Беларусь. 2017. С.6.

19. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.135.

20. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры шунгита в связи с его электропроводящими свойствами. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.148.

21. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние подложки на отражающие и пропускающие свойства двухслойной проводящей структуры. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.166.

22. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение модели двухкомпонентной среды для оценки электрической проводимости шунгита. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.183.

23. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС. 2006.

24. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия. 1976.

25. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структурных параметров шунгита на его электропроводящие свойства. // «Журнал радиоэлектроники». 2017. №5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.

26. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.

27. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука. 1964.

28. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.: Физматгиз. 1963.

**Для цитирования:**

И. В. Антонец, Е. А. Голубев, В. Г. Шавров, В. И. Щеглов. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2018.8.5