

УДК 537.874; 537.624

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ЧАСТЬ 2. ДИСКРЕТНОСТЬ СТРУКТУРЫ

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 7 августа 2018 г.

**Аннотация.** Работа является второй частью исследования структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита. Исследования проводятся с целью оценки возможности использования шунгита для создания планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение. Исследования выполнены на основе карт проводимости, получаемых методом электросилового спектроскопии. Приведены основные свойства исследованных образцов и описан метод дискретизации карт проводимости, позволяющий по получаемым бинарным картам определять структурные параметры образцов. Отмечено, что главным предметом настоящей работы является исследование цепей клеток того и другого цвета на бинарном поле проводимости, а также связь параметров цепей с полученной в предыдущей части концентрацией углерода. Рассмотрены различные возможные варианты сканирования бинарных полей карт проводимости. На основе анализа различных вариантов сканирования признано оптимальным последовательное сканирование по горизонтальным строкам дискретизированной карты с последующим сканированием по вертикальным столбцам и усреднение полученных результатов по обоим измерениям. Приведена процедура получения параметров цепей по результатам сканирования, состоящая в суммировании количества

цепей заданной протяженности по всему полю. Для повышения объективности выполняемых измерений произведена группировка образцов по концентрации углерода, в результате которой было сформировано девять групп, соответствующих концентрации углерода от 5 до 97 процентов. Рассмотрено распределение количества цепей в зависимости от концентрации углерода. Показано, что максимальное количество цепей приходится на среднюю концентрацию около 50%, а в обе стороны от этого значения по краям диапазона концентрации количество цепей убывает, стремясь к нулю. Выполнено приближение экспериментальных данных квадратичным полиномом по методу наименьших квадратов. Показано, что обе зависимости того и другого цвета с точностью до нескольких процентов описываются одним и тем же квадратичным полиномом, имеющим максимум при концентрации в 50% и равным нулю на краях диапазона концентраций, то есть при 0% и 100%. Для каждого значения заданной концентрации введен в рассмотрение параметр дискретности структуры, нормированный на единицу по максимуму значения полученного полинома. В качестве меры дискретности распределения углерода введен в рассмотрение параметр единичного квадрата, сторона которого соответствует квадратному корню из площади участка, длина которого соответствует протяженности цепи, усредненной по всему полю при концентрации равной 50%. Показано, что для исследованных образцов с концентрацией порядка 50% этот параметр составляет около 2,5 мкм (точнее – 2,4776 мкм). Установлено, что длину стороны единичного квадрата можно принять за меру расстояния между областями той и другой фазы на исходной карте проводимости. Для характеристики распределения углерода по объему образца введен параметр дробности, при концентрации в 50% равный количеству единичных кубов, помещающихся в единице объема (равной 1 куб.см.). Параметр дробности обобщен на весь интервал значений концентрации путем представления его в виде квадратичного полинома, максимум которого соответствует дробности при концентрации в 50%, а крайние значения на концах диапазона концентрации равны нулю. В качестве

обобщения проведенного рассмотрения перечислены и кратко охарактеризованы основные параметры, характеризующие пространственное распределение углерода в шунгите, такие как концентрация углерода, дискретность структуры, размер единичного элемента и дробность структуры. Для концентрации в 50% на основе единичного элемента приведена геометрически правильная структура чередования областей той и другой фазы, пригодная для топологического анализа. Отмечено соответствие такой структуры с предложенными ранее моделями шунгита, такими как «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». В качестве природы структурирования шунгита выдвинуто предположение о возможности формирования его структуры в процессе типа коагуляции, который имел место в ходе геологической истории шунгита. Приведена аналогия характера структуры шунгита при различной концентрации углерода с поведением доменной структуры магнетика, намагничиваемого постоянным полем. Высказано предположение о значительном повышении экранирующей способности шунгита в диапазоне около 60 ТГц, связанной с резонансным характером взаимодействия падающей электромагнитной волны с составляющими шунгит проводящими диполями, образованными единичными областями проводящей фазы. В качестве важнейшего условия для продолжения и дальнейшего развития работ по изучению и применению структурных свойств шунгита, отмечена необходимость проведения новых геологических экспедиций с целью получения значительного количества образцов из различных месторождений.

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

**Abstract.** This paper is the second part of materials in which authors investigate the structure and electrical properties of graphene-contained shungite. These investigations are carried with the aim to know the possibility of shungite employment for the creating of planar structure intended electromagnetic radiation. These investigations are carried on the basis of conductivity maps obtained by electro-force spectroscopy method. In the introduction it is described the brief review of first part of this work and mentioned its results. It is described the basic properties

of investigated specimens and also described the discretization of conductivity maps which allows by received binomial cards to find the structure parameters of specimens. It is described the scheme of receiving the carbon concentration on the basis of calculation white and black checks on the fields which are obtained from discretized conductivity maps. It is established that the principal object of this work is the investigation of chains formed by white and black checks on binomial field of conductivity and also the connection of chains parameters with the founded in previous part of this work carbon concentration. It is described the scheme of white and black chain obtaining which characterized the map region length which corresponds to both phases. It is established that chains from white checks correspond to conducting carbon and chains from black checks correspond to nonconducting quartz. It is investigated different possibilities of scanning of binomial fields of conductive maps. It is found that scanning results may be depended of the scanning manner which is connected with variations of chain length in condition of insufficiency of scanning line length. In this case the principal meaning has the scanning along the horizontal and along the vertical lines of discretization field which is connecting with extent character of constant phase regions on the conductivity maps of shungite. On the basis of different versions of scanning it is established the optimal the successive scanning along the horizontal lines of conductivity map with following scanning along the vertical columns and middling of accepted results by both measuring. It is described the procedure of chains parameters founding by the results of scanning which is consisted of adding chain quantity established length along the all fields square. It is found the quantity of established length white and black chains along all investigated specimens. It is found the large data scattering in the specimens having the same carbon concentration. For the rise of objectivity in carrying measuring it is made the grouping of specimens by carbon concentration as a result it was formed nine groups corresponding to carbon concentration from 5 to 97 percents. It is investigated the distribution of chains quantity in connection with the carbon concentration. It is shown that the maximum quantity of chains is founded on middle concentration about 50% and in both sides from this number in the ends of

concentration range the quantity of chains try to attain zero. It is found the dependence of white and black chain quantity from carbon concentration. It is found the approximation of experimental data by quadratic polynomial in less square method. It is shown that both dependencies in accuracy about several percents may be described by the same quadratic polynomial having maximum by the concentration 50% and equal to zero on the ends of concentration region as 0% and 100%. For this polynomial it is found the very simple analytical expression which describes the experimental data in the accuracy about several percents. For each value of given concentration it is established the parameter discretization of structure normalized to unit on maximum value of accepted polynomial. It is found the analytical expression which give possibility from merit in experiment value of discretization found the corresponding value of concentration. In the quality of measure of carbon concentration distribution it is established the single square parameter having the side equal to square root from area of region which length is equal to length of chain middles along the whole field by concentration is equal to 50%. It is shown that for investigated samples having concentration near 50% this parameter is equal about 2,5 mcm (exactly – 2,4776 mcm). It is established that the sine of single square may be established as a measure of distance between white and black regions on the initial conductivity map. In the case of obvious example it is made the assignation of single square on initial conductivity map for three specimens having concentration near the 50% (47% and 53%). It is demonstrated that this assignation approximately correspond to filling of intervals between the black regions by squares by white color. It is estimated very large subjectivity of this assignation and established that the alternative of its is the application of binomial discretization of initial conductivity maps which is the basis in this investigation. On the basis of received in experiments dependencies of white and black chains from carbon concentration it is found the scattering of single square dimension. It is shown that the meddling by less square method this scattering is about 15% (exactly – 14,84%). For the characterization of carbon distribution along the specimen volume it is established the parameter of fractional which by concentration 50% is equal to

quantity of single cubes in volume unit (which is equal to 1 cube cm). The fractional parameter is generalized to the whole interval of concentrations by presented as a quadratic polynomial having maximum on the value by concentration 50% and values on the ends of concentration region are equal to zero. It is investigated the correlation between parameters discretization and fractional. It is established that distinction between its is in so that the discretization characterizes the degree of specimen disunity in regions of this or other phases and parameter fractional describe the quantity regions of this or other phases in unit of value. It is established that in the general case this parameters are not fully independent from each other but are connected by the single cube each phase dimension. By way of generalization of made investigation it is mentioned and brief characterized basal parameters which describe the spatial distribution of carbon in shungite so as carbon concentration, discretization of structure, single element dimension and fractional of structure. For the concentration of 50% on the basis of single element it is established the geometrically correct structure of alternation of regions both phases which is suitable to topological analysis. It is established the correspondence of this structure with before proposed shungite models so as «cubes with percolation» and «sand with liquid». It is shown that proposed structure is correspond to model «cubes with percolation» in the percolation moment but for the correspondence with model «sand with liquid» the dimensions of nonconducted phase cubes may be slightly decreased so as to release the gaps for the filling its by conducting phase. By way of structure nature of shungite is it proposed the supposition about possibility its structure forming by the process of coagulation which may be realized during geological history of shungite. It is established the analogy between the shungite structure character by different carbon concentration and magnetic domain structure behaviour by constant field magnetization. It is shown that the concentration of 50% correspond to demagnetized state of magnetic and changing of concentration to so or other sides correspond to magnetization of magnetic by the field different orientation. It is made the supposition about large increasing of screen ability of shungite in microwave region about 60 THz. As a possible reason of this large increasing of absorption it is

supposed the resonance character interaction of incident electromagnetic wave with conducted dipoles formed by single regions of conducting phase. As a most important condition for continuation and further development of these works by investigations and application structure properties of shungite it is established the necessity of realization new geological expeditions with the purpose of obtaining large quantity specimens from different natural deposits.

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

## Введение

Настоящая работа является продолжением исследований структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита, результаты которых приведены в работе [1]. Исследования проводятся с целью оценки возможности использования шунгита для создания планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение [2-4].

Шунгит представляет собой докембрийскую горную породу, образовавшуюся на основе нефти, по геологическим данным занимающую промежуточное положение между графитом и антрацитом [5,6]. В структурном отношении шунгит представляет собой совокупность графеновых пачек, собранных в крупные глобулы, образующие проводящие слои между непроводящими включениями из кварца [7,8]. Высокая проводимость шунгита формируется 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, то есть структурными свойствами материала в целом.

В первой части настоящей работы [1] выполнено исследование структурных свойств шунгита, полученного из месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Зажогоино, 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 [11, 12]. В качестве контрольного использовался метод экспресс-анализа, состоящий в химическом анализе весового содержания углерода в газах, получающихся при сжигании шунгита в трубчатой печи.

Было исследовано 32 образца с весовым содержанием углерода от 3 до 96 процентов. Анализ свойств образцов проводился с помощью атомного силового микроскопа по методу сопротивления растекания. Результатом измерений являлись двухцветные карты проводимости, белые участки которых соответствовали проводящему углероду, а черные – непроводящему кварцу. Для выявления пространственной структуры распределения углерода карты проводимости подвергались бинарной обработке с помощью сетки из квадратных ячеек. Бинарные карты из 400 ячеек подвергались статистической обработке, для чего подсчитывалась суммарная площадь, занимаемая ячейками того и другого цвета.

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 от объемной концентрации углерода. В качестве приближения к наблюдаемым результатам предложена эмпирическая формула в виде квадратичного полинома, построенная по методу наименьших квадратов. 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%. 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 практические рекомендации по использованию метода. В качестве важнейшего требования для развития работ отмечена необходимость дальнейших исследований месторождений шунгита в экспедиционных условиях.

В настоящей работе проводится дальнейшее более глубокое исследование структуры шунгита методом электросиловой спектроскопии. Наряду с концентрацией углерода здесь рассматриваются топологические свойства его распределения по пространству. Так, предварительные исследования [13-21] показывают, что даже при одинаковой концентрации имеет место значительный разброс проводящих и экранирующих свойств шунгита, что связано с высокой сложностью пространственной конфигурации распределения углеродных включений между слоями кварца.

В работах [13-15] для описания пространственной структуры шунгита предложены две модели, условно названные «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью», при одинаковой интегральной концентрации углерода имеющие принципиально различную топологическую структуру.

В настоящей работе авторы не ставят себе задачу окончательного выбора между двумя упомянутыми моделями, а на данном этапе лишь обращаются к исследованию реальных образцов шунгита с различной концентрацией углерода с целью выявления некоторых более или менее общих математических закономерностей, отражающих его структурные свойства.

## **1. Общая характеристика образцов и методики измерений**

В настоящей работе исследовались те же образцы, что в первой части [1]. Изначально образцы были получены из различных месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Зажогоино, Максово, Чеболакша и другие) и представляли собой бесформенные куски шунгита, размером в 2-3 сантиметра. В процессе обработки из таких кусков выпиливались пластины, на плоских поверхностях которых после тщательной обработки и полировки в нескольких точках снимались карты проводимости с помощью электросилового микроскопа Интегра-Прима-NT-MDT (Зеленоград) по методу сопротивления

растекания. Размер площадки, соответствующей точке измерения, менялся от 20x20 до 3x3 мкм, исходя из максимальной однородности распределения рисунка проводимости по исследуемой площадке. Разрешение микроскопа, составляло 0,03 нм.

Концентрация или содержание углерода определялось методом кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе АН-7529М. В основе метода лежит сжигание образца в трубчатой печи, откуда образующийся углекислый газ уносится потоком кислорода в электролитическую ячейку, где по величине ЭДС, соответствующей закислению полученного раствора, определяется содержание углерода по весу в отношении к исходному образцу. Полученная таким образом весовая концентрация углерода пересчитывалась в объемную в предположении равенства объемов, занимаемых каждым атомом углерода, кислорода и кремния. Объемная концентрация углерода в исследованных образцах составляла от 5 до 97 процентов.

В работе исследовались 32 образца, то есть было снято 32 карты проводимости растекания. Основные параметры образцов приведены в таблице № 1, где образцы расположены в порядке возрастания объемной концентрации углерода. Приведенная здесь нумерация образцов соответствует используемой далее нумерации карт проводимости.

**Таблица № 1. Основные параметры образцов.**

№№ образца	Объемная концентрация углерода (%)	Размер площадки (мкм)	Месторождение
1	5	20x20	Шуныга
2	5	10x10	Шуныга
3	5	10x10	Шуныга
4	5	10x10	Шуныга
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	Зажиго
21	47	20x20	Зажиго
22	47	20x20	Зажиго
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

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.

## 2. Схема анализа карт проводимости

Рассмотрим сначала общую схему анализа карт проводимости. Такая схема уже была приведена в первой части настоящей работы [1], однако ввиду ее важности для дальнейшего рассмотрения, кратко повторим описанную там процедуру.

Для анализа карт проводимости выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой. Схема «оцифровки» карт проводимости иллюстрируется рис.1.

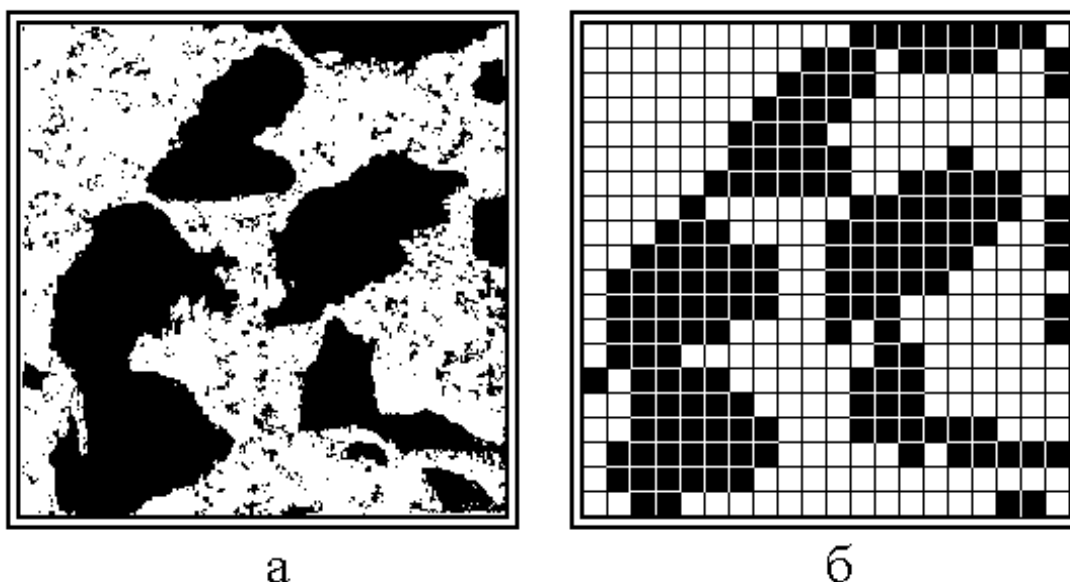


Рис.1. Схема цифровой дискретизации карт проводимости для образца № 17.  
 а – исходная карта проводимости,  
 б – та же карта проводимости после бинарной обработки.

На рис.1а 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.1б. 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.

Следуя [1], будем называть изображение, подобное показанному на рис.1а «картой», а изображение, показанное на рис.1б – «полем». Горизонтальные ряды поля, по которым производится сканирование, будем

называть «строками», а вертикальные – «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».

В первой части настоящей работы в результате описанного выше сканирования была получена концентрация углерода, однако конкретная конфигурация пространственного распределения проводящих (углерод) и непроводящих (кварц) областей не исследовалась. В то же время было отмечено, что при одной и той же концентрации, пространственное распределение областей, их размеры и форма могут значительно различаться. Целью настоящей работы является более подробное выявление формы и характерных размеров тех и других областей. Предметом исследования явится цепь клеток того и другого цвета на бинарном поле проводимости, а также связь параметров цепей с полученной в предыдущей части концентрацией углерода. Поскольку инструментом исследования здесь является сканирование бинарных карт проводимости, обратимся сначала к более подробному рассмотрению процедуры сканирования.

### **3. Возможные варианты сканирования бинарных полей карт проводимости**

В настоящей работе, как и в [1], для определения характера распределения цепей по площади исследуемого участка использовалось сканирование бинарных полей, получаемых на основе карт проводимости (рис.1).

Однако, в отличие от случая определения концентрации углерода, рассмотренного в первой части настоящей работы [1], результаты по исследованию цепей бинарного поля могут зависеть от способа сканирования. Поэтому сначала кратко рассмотрим некоторые возможные варианты такого сканирования.

Обратимся к рис.2, где показаны схемы некоторых принципиально различных видов сканирования. Здесь крупными клетками, окантованными утолщенными линиями, показаны клетки поля, тонкими линиями, проходящими посередине крупных клеток – траектории сканирования. Начала всех траекторий обозначены буквами «А», окончания – буквами «В». Заметим сразу, что приведенными тремя схемами все возможные варианты сканирования далеко не исчерпываются, однако можно полагать, что наиболее характерные случаи отражены здесь в достаточной степени. Итак, перейдем к рассмотрению приведенных примеров.

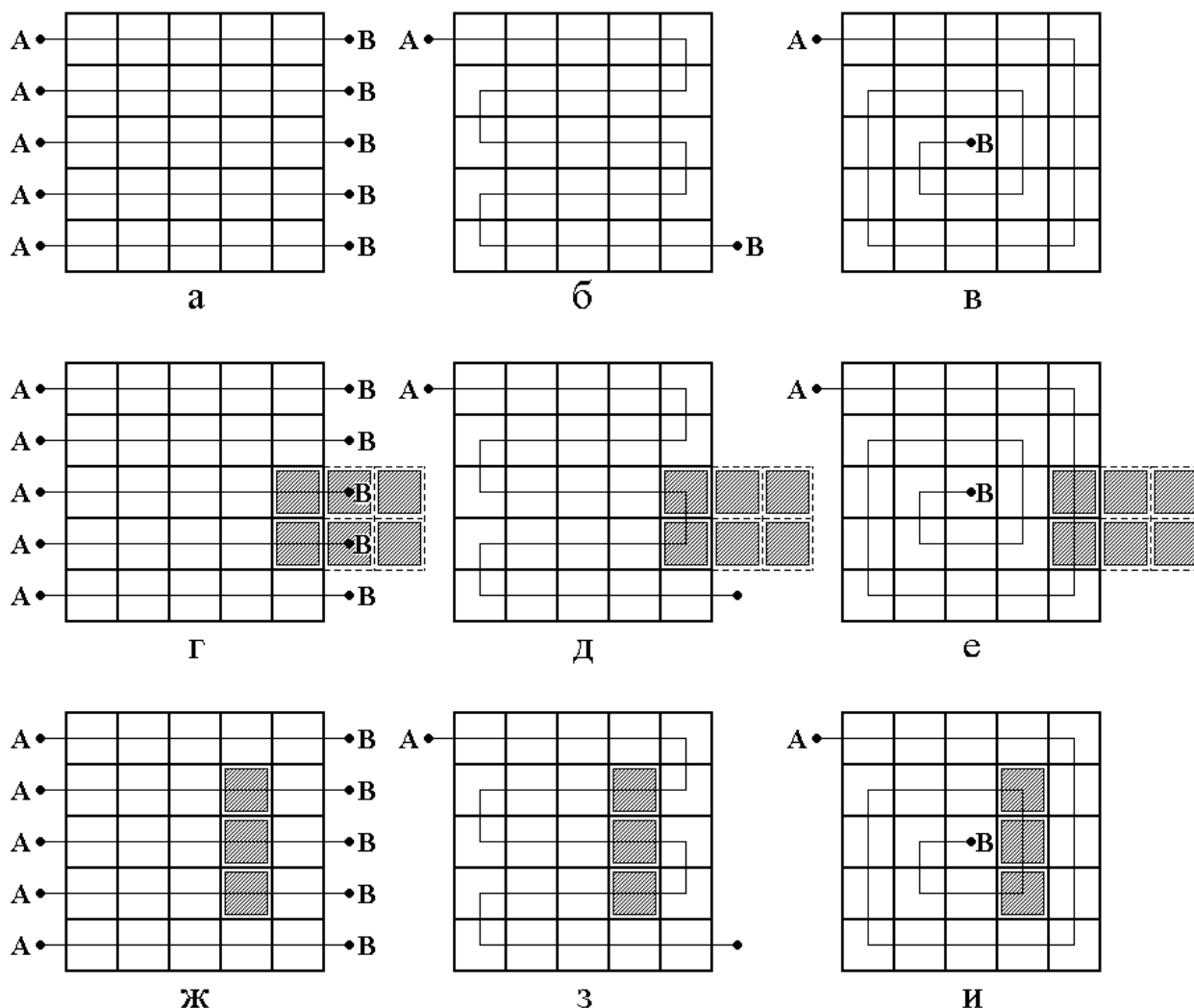


Рис.2. Схемы возможных вариантов сканирования.

На рис.2а показано сканирование по строкам слева направо, причем последовательные строки проходятся сверху вниз.

На рис.2б показано сканирование по тем же строкам, но с чередованием нечетных строк слева направо, а четных – справа налево, причем при переходе с предыдущей расположенной выше строки на последующую, расположенную ниже первой, траектория сканирования не прерывается.

На рис.2в показано сканирование по спирали, начиная с периферийных строк, переходя к столбцам и опять к строкам, по очереди со сгущением спирали к центру поля, причем траектория сканирования по спирали также нигде не прерывается.

На последующих рисунках показано, как такие траектории дают значения протяженности строк в случае чередования цвета клеток.

Так на рис.2г показана область черных клеток, расположенная у правого края поля на третьей и четвертой строках. При последовательном сканировании по третьей и четвертой строкам (по схеме рис.2а) получаются протяженности цепей, равные 4, 1, 4, 1. То есть на правой границе поля получаются две цепи по одной клетке. Однако область черных клеток может продолжаться за пределы поля направо, то есть выходить за границы, соответствующие окончаниям траекторий в точках «В». Поэтому представление такой области в виде двух цепей по одной клетке не является достаточно адекватным.

На рис.2д показано сканирование той же области по схеме чередования строк (рис.2б). Здесь при сканировании по третьей и четвертой строкам получаются протяженности цепей 4, 2, 2, что отражает непрерывный характер области черных клеток более правильно.

На рис.2е показано сканирование по схеме спирали (рис.2в). Здесь также приходящиеся на поле клетки черной области дают цепь протяженностью в 2 клетки, то есть и в этом случае картина получается более соответствующей действительности.

Рассмотрим теперь случай, когда область черных клеток находится целиком внутри поля, но вытянута в направлении, перпендикулярном строкам, то есть по вертикали.

На рис.2ж показано сканирование по схеме последовательного прохождения строк (рис.2а). Здесь при сканировании по второй, третьей и четвертой строкам получают протяженности цепей 3, 1, 1, 3, 1, 1, 3, 1, 1, то есть черная область представляется в виде разрозненных трех цепей, протяженностью в одну клетку.

На рис.2з показано сканирование с чередованием строк (рис.2б). Здесь картина та же самая, что на предыдущем рисунке, то есть черная область опять остается расчлененной на три части.

На рис.2и показано сканирование по спирали (рис.2в). Здесь все три клетки черной области попадают как раз в вертикальный участок спирали (столбец), так что протяженность цепи, соответствующей черной области, отражается правильно.

Из проделанного рассмотрения можно сделать два вывода.

Во-первых, при сканировании по строкам (рис.2а) возможность попасть на протяженный участок, обрезанный краем поля (рис.2г) тем меньше, чем строка длиннее по отношению к средней по строке длины цепи. То есть для снижения ошибки сетку разбиения карты (рис.1б) следует выбирать такого размера, чтобы сторона ее значительно превышала размер любого из наблюдаемых участков того или другого цвета по карте. Это требование достаточно легко выполнимо, когда количества обеих фаз не сильно отличаются друг от друга, так что черные и белые области перемежаются достаточно часто. То есть метод наиболее пригоден для шунгита со средним содержанием углерода, где-нибудь от 20 до 80 процентов. Для меньшего и большего содержания углерода следует учитывать, что протяженность цепи становится ограниченной длиной стороны поля, то есть размером сканируемой площадки. Если условия эксперимента (максимально допустимые пределы перемещения кантилевера электросилового микроскопа) не позволяют увеличить сканируемую область, следует на измеряемые величины вводить соответствующую поправку (подробное вычисление такой поправки требует отдельного исследования, выходящего за рамки настоящей работы).



Во вторых, при сканировании по строкам имеется опасность попасть на область, протяженную а направлении, перпендикулярном самим строкам, как это показано на рис.2ж. В этом случае, для уменьшения ошибки, сканирование по строкам следует дополнить сканирование по столбцам, например, как это показано на рис.2и, где сканирование производится по спирали. В то же время, траектория сканирования по спирали получается достаточно сложной, так что введение в рассмотрение вертикального размера исследуемой области можно осуществить путем последовательного сканирования по столбцам. Такое сканирование будет дополнять сканирование по строкам, так что можно полагать, что наиболее достоверную протяженность цепей можно получить путем двух актов сканирования: сначала по строкам, а затем по столбцам, с последующим усреднение полученных результатов.

В настоящей работе именно такой характер сканирования был избран в качестве основного. Так что сначала выполнялось последовательное сканирование по строкам, после чего поле поворачивалось на 90 градусов и на таком повернутом поле снова осуществлялось сканирование по строкам, которые теперь играли роль столбцов при первой ориентации поля.

#### **4. Схема получения параметров цепей при сканировании**

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.

В качестве иллюстрации приведем таблицу подсчета количества цепей для образца №17, карта и поле для которого показаны на рис.1.

Таблица состоит из двух подобных между собой частей. Левая часть

(столбцы от первого до четвертого) соответствуют цепям белого цвета. Правая часть (столбца от шестого до девятого) – цепям черного цвета. Пятый столбец (свободный) введен для разграничения частей таблицы, соответствующих разным цветам.

**Таблица № 2.** Количество цепей различной протяженности при сканировании поля образца №17 по двум координатам (по горизонтали и по вертикали).

Протя- женность цепи	Гор. цепи белые	Верт. цепи белые	Сред. цепи белые		Протя- женность цепи	Гор. цепи черн.	Верт. цепи черн.	Сред. цепи черн.
1	12	16	14,0		1	13	11	12,0
2	11	10	10,5		2	3	12	7,5
3	4	7	5,5		3	6	8	7,0
4	6	8	7,0		4	5	3	4,0
5	4	3	3,5		5	6	10	8,0
6	8	3	5,5		6	6	2	4,0
7	2	3	2,5		7	5	0	2,5
8	2	1	1,5		8	1	0	0,5
9	2	2	2,0		9	0	0	0
10	1	1	1,0		10	0	1	0,5
11	1	0	0,5		11	0	1	0,5
12	0	0	0,0		12	0	1	0,5
13	2	2	2,0		13	0	0	0
14	0	1	0,5		14	0	0	0
15	0	0	0,0		15	0	0	0
16	0	1	0,5		16	0	0	0
17	0	0	0		17	0	0	0
18	0	0	0		18	0	0	0
19	0	0	0		19	0	0	0
20	0	0	0		20	0	0	0
	Число цепей белых		56,5		Число цепей черных			47,0
	Число клеток белых		234,0		Число клеток черных			166,0

В первом и шестом (с учетом разделительного) столбцах таблицы приведены протяженности цепей того и другого цвета. Во втором и седьмом – количество цепей при полном сканировании по всему полю по горизонтали, соответствующих приведенной в первом и шестом столбцах протяженности. В третьем и восьмом – те же количества цепей, полученные после поворота поля

на 90 градусов, то есть при сканировании по вертикали.

В четвертом и девятом – среднее арифметическое из значений, приведенных в двух предыдущих столбцах. В первой из двух нижних строк таблицы приведены суммы числа цепей белого цвета, полученные путем суммирования данных, приведенных в четвертом и девятом столбцах.

Во второй из двух нижних строк таблицы приведены суммы произведений протяженности каждой цепи (столбцы первый и шестой) на количество ее повторений (столбцы четвертый и девятый). Можно видеть, что эти суммы должны быть равны полному количеству клеток того и другого цвета по всему полю. То есть по всему полю имеется 234 клетки белого цвета и 166 клеток черного цвета. Сумма этих двух чисел равна  $234 + 166 = 400$ , то есть полному числу клеток всего поля в целом.

## **5. Замечание о процедуре сканирования**

Вообще говоря, при сканировании по строкам, числа цепей того и другого цвета по одной строке не могут отличаться более чем на единицу. Здесь же отличие, как правило, значительно больше, что происходит из-за дискретности сканирования по строкам. Так, например, если на первой строке имеется только одна цепь белого цвета и по обе стороны от нее по одной цепи черного цвета, то белых цепей будет одна, а черных – две. То есть здесь различие всего на единицу. Однако если далее на всех остальных строках белые клетки будут отсутствовать, то при полном сканировании по всему полю (то есть последовательно по строкам одна за другой), то количество цепей в этой области будет равно количеству строк сканирования. Таким образом, полное число белых цепей по всему полю останется равным единице, а количество цепей черного цвета будет равно: две цепи на первой строке плюс полное число строк минус единица. То есть количество цепей того и другого цвета будет различаться на число, близкое к количеству строк. Такое положение и имеет место при последовательном сканировании строк с учетом количества цепей по каждой строке.

С другой стороны, если бы при сканировании по каждой новой строке

счет цепей не начинался с этой строки, а все строки шли бы непрерывным потоком друг за другом, то отличие количества цепей того и другого цвета опять не превосходило бы единицу. Однако, исходя из общей структуры распределения углерода, нельзя считать цепь, приходящуюся на начало какой-то строки, непрерывным продолжением цепи, приходящейся на конец предыдущей строки, даже если эти цепи имеют одинаковый цвет, так как они заведомо принадлежат различным участкам исходной карты (разнесенным друг от друга на длину строки). Поэтому в рамках настоящей работы счет цепей по каждой строке проводился по отдельности, что и привело к заметным отличиям от единицы разности полного количества цепей того и другого цвета.

## **6. Структура полей по всем образцам**

Теперь, когда методика измерений определена и степень ее корректности установлена, обратимся к результатам анализа карт проводимости на основе обработки соответствующих полей в бинарном варианте. Результаты распределения фаз для всех исследованных образцов приведены в таблице, строки которой сгруппированы по одинаковым значениям концентрации образцов в порядке ее возрастания. Для каждого образца подсчитывалось количество клеток и цепей той и другой фазы при двух ориентациях поля – исходной и повернутой на 90 градусов. Из данных по двум ориентациям находилось среднее арифметическое значение, которое и включалось в таблицу.

Здесь в первом столбце таблицы приведены номера образцов, те же, что в таблице № 1. Во втором столбце приведены соответствующие значения концентрации углерода в порядке ее возрастания. Третий столбец (свободный) введен для разделения фактических данных анализа карт от исходных параметров образцов. Четвертый и пятый столбцы посвящены количеству клеток и цепей белого цвета на полях соответствующих образцов. Шестой столбец (свободный) также носит разделительный характер, а в седьмом и восьмом столбцах приведены те же данные, что в четвертом и пятом, но теперь уже относящиеся к клеткам и цепям черного цвета.

Таблица № 3. Количество клеток и цепей той и другой фазы для всех образцов.

№ обр.	Конц. углерода	Колич. клеток белых	Колич. цепей белых	Колич. клеток черных	Колич. цепей черных
1	5	60,0	34,0	333,0	49,0
2	5	34,0	22,0	365,0	40,5
3	5	11,0	7,5	389,0	24,0
4	5	10,0	6,5	387,0	20,0
5	17	176,5	84,0	233,0	86,5
6	17	173,5	82,5	225,0	80,5
7	17	57,0	29,0	343,0	40,5
8	17	34,5	21,0	365,0	40,5
9	23	205,5	62,0	194,0	63,0
10	23	221,5	72,5	177,0	70,5
11	23	210,5	62,5	189,0	62,5
12	23	79,0	44,5	317,0	57,0
13	34	237,0	51,5	163,0	53,5
14	34	221,5	53,0	178,0	63,0
15	34	96,5	34,5	303,0	51,0
16	34	99,0	41,5	301,0	48,5
17	41	234,0	56,5	166,0	47,0
18	41	273,0	46,5	127,5	41,5
19	41	161,0	53,5	239,0	57,5
20	47	199,5	68,0	201,0	61,5
21	47	218,0	74,0	182,5	72,5
22	47	174,0	55,0	225,0	57,5
23	53	174,0	66,0	226,0	69,0
24	53	214,0	66,0	186,0	67,5
25	53	261,0	50,0	139,0	44,5
26	53	268,5	67,0	132,0	63,0
27	73	313,0	49,5	87,5	41,5
28	73	274,5	73,0	125,5	69,5
29	73	290,5	74,0	109,5	65,5
30	97	385,5	23,0	6,0	5,5

31	97		398,5	25,0		8,0	7,5
32	97		382,0	24,5		8,0	7,5

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. Эти же данные по концентрации были получены в первой части настоящей работы [1] и приведены там в таблице №7.

Главным предметом рассмотрения в настоящей работе являются данные, касающиеся параметров цепей из белых и черных клеток. Можно видеть, что максимальное количество цепей приходится на среднюю концентрацию углерода – вблизи и около 50%, тогда как при изменении концентрации от этого значения в обе стороны количество цепей убывает, на краях диапазона изменения концентрации стремясь к нулю.

Из таблицы № 3 можно видеть, что по количеству цепей (как и по количеству клеток, рассмотренному в первой части настоящей работы [1]) имеет место сильный разброс данных, соответствующих одному и тому же значению концентрации. Проследим например за количеством цепей белого цвета, приведенным в пятом столбце таблицы.

Так для образцов №1 и №2, соответствующих концентрации 5%, эти количества составляют 34,0 и 22,0 то есть отличаются друг от друга более чем в полтора раза. Для образцов №3 и №4 те же количества равняются 7,5 и 6,5 единиц, то есть отличаются между собой всего на 15%, но по сравнению с образцами №1 и №2 различие составляет около четырех раз.

При концентрации 17% образцы №5 и №6 имеют количества цепей близкие друг к другу – 84,0 и 82,5, однако те же количества для образцов №7 и №8 составляют всего 29,0 и 21,0, то есть опять отличаются до четырех раз.

При концентрациях до 47% подобная тенденция сохраняется, однако при дальнейшем увеличении концентрации различие падает. Так для образцов №23,

№24, №25, №26, количества цепей составляют 66,0, 66,0, 50,0 и 67,0 соответственно, то есть отличаются менее чем на 15%, а для образцов №30, №31 и №32 различие составляет всего около 4%.

Рассмотрим теперь соотношение между количеством цепей того и другого цвета при различных концентрациях углерода.

Так для образцов №1 – №4 (концентрация 5%) среднее количество белых цепей составляет 17,5, а черных – 26,8, то есть здесь отличие превышает 40%.

Для образцов №23 – №26 (концентрация 53%) среднее количество белых цепей равно 62,2, а черных – 61,0, то есть здесь различие составляет менее двух процентов.

Для образцов №30 – №32 (концентрация 97%) среднее количество белых цепей равно 24,0, а черных – 6,8, то есть здесь различие достигает почти четырех раз.

Таким образом, при очень малых и очень больших концентрациях (5% и 97%) различие между количеством белых и черных цепей велико (до четырех раз), а при средних (53%) такое различие мало (не превышает двух процентов).

Можно полагать, что такое поведение различия количества цепей белого и черного цветов имеет своей причиной обсужденную выше ограниченность размеров площадки сканирования по сравнению с максимальными размерами областей того или другого цвета.

То есть можно сделать вывод, что серьезно достоверными (с точностью до нескольких процентов) можно считать данные по количеству цепей для концентраций углерода между 20% и 70%.

Таким образом, можно заключить, что при одной и той же концентрации углерода количество цепей карт того или другого цвета в отдельности имеют значительный разброс, достигающий нескольких раз, однако уменьшающийся по мере увеличения концентрации до нескольких процентов.

Соотношение между количеством цепей того и другого цвета при очень малой (5%) и очень большой (97%) концентрациях достигает нескольких раз, а при средней концентрации (53%) уменьшается до единиц процентов.

## **7. Зависимости количества цепей того и другого цвета от концентрации углерода**

В связи с отмеченным выше большим разбросом данных, имеет смысл таким же образом, как было сделано в первой части настоящей работы [1], выполнить группировку образцов по концентрации углерода.

Как и в предыдущем случае, выделение нескольких образцов с одинаковой концентрацией позволяет образовать девять групп, аналогичных приведенным в таблице №9 работы [1]. Для каждой группы вычисляем среднее арифметическое значения количества цепей и соответствующее квадратичное отклонение. Ввиду значительного отличия друг от друга рассмотрим особенности белых и черных цепей по отдельности.

## **8. Цепи белого цвета**

Полученные данные для белых цепей приведены в таблице № 4. Здесь в первых двух столбцах приведены номера групп и номера водящих в эти группы первичных образцов. Буква «А» введена для того, чтобы отличить номера групп от нумерации исходных образцов. В третьем столбце приведены значения концентрации углерода для рассматриваемых групп. В четвертом – количества белых клеток для соответствующей группы.

Данные перечисленных столбцов соответствуют данным первых четырех столбцов таблицы №9 в работе [1].

В пятом столбце рассматриваемой здесь таблицы приведены значения количества цепей белого цвета, усредненные по каждой группе образцов с соответствующим квадратичным отклонением.

Из последнего столбца таблицы можно видеть, что количество цепей минимально на краях диапазона концентрации, а на его середине имеет максимум. Так при концентрации 5% (группа 1А) количество белых цепей равно 17,5, причем это число при увеличении концентрации возрастает до концентрации равной 47% (группа 6А), где достигает 65,7 абс.ед. При увеличении концентрации выше 47% количество цепей убывает, на краю диапазона концентрации при 97% (группа 9А), составляя всего 24,2 абс.ед.



Таблица № 4. Количество белых цепей при различной концентрации углерода.

№№ групп	№№ образцов	Концентрация углерода	Количество клеток белых	Количество цепей белых
1А	1-4	5	$28,8 \pm 20,4$	$17,5 \pm 11,3$
2А	5-8	17	$110,4 \pm 65,1$	$51,4 \pm 29,2$
3А	9-12	23	$179,1 \pm 58,0$	$60,4 \pm 10,1$
4А	13-16	34	$163,5 \pm 66,0$	$45,1 \pm 7,6$
5А	17-19	41	$222,7 \pm 46,4$	$52,5 \pm 4,2$
6А	20-22	47	$197,2 \pm 18,0$	$65,7 \pm 7,9$
7А	23-26	53	$229,4 \pm 38,2$	$62,2 \pm 7,1$
8А	27-29	73	$292,7 \pm 15,8$	$65,5 \pm 11,3$
9А	30-32	97	$388,7 \pm 7,1$	$24,2 \pm 0,8$

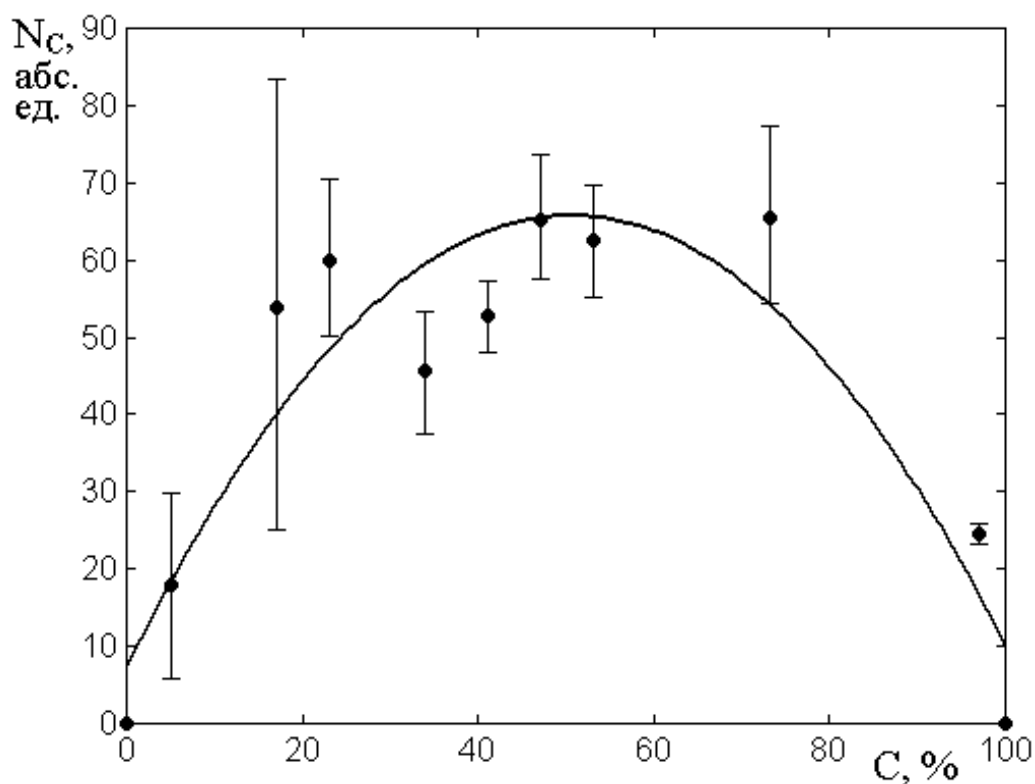


Рис.3. Зависимость количества цепей белого цвета от концентрации углерода.

Графическая иллюстрация полученной зависимости приведена на рис.3, где

точки соответствуют количеству белых цепей с соответствующим отклонением, приведенных в последнем столбце таблицы № 4. Сплошная линия – квадратичное приближение, построенное по методу наименьших квадратов.

Поясним сначала получение кривой на рис.3 по методу наименьших квадратов. Будем следовать той же процедуре расчета, что в предыдущей работе [1], схема которой приведена в [22, стр.98-99]. Итак, будем искать приближение в виде квадратичной функции:

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

Исходя из данных таблицы № 4, составим две вспомогательные таблицы – «А» и «Б».

По данным концентрации строим первую таблицу «А».

Эта таблица совпадает с подобной таблицей № 10 в работе [1].

**Таблица № 5 – «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

По данным количества цепей в пятом столбце таблицы № 4, строим вторую таблицу «Б».

**Таблица № 6** – «таблица Б». Значения количества цепей белого цвета при тех же концентрациях.

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	0,0	0,0	0,0
3	17,5	87,5	437,5
4	54,1	919,7	15635,0
5	60,4	1389,2	31952,0
6	45,1	1533,4	52136,0
7	52,5	2152,5	88252,0
8	65,7	3087,9	145130,0
9	62,2	3296,6	174720,0
10	65,8	4803,4	350650,0
11	24,2	2347,4	227700,0
12	0,0	0,0	0,0
13	–	–	–
14	447,5	19618,0	1086600,0

Строки этой таблицы соответствуют строкам таблицы «А». Во втором столбце под вспомогательным обозначением  $Q$  приведены количества цепей, соответствующие пятому столбцу таблицы № 4 (без пределов отклонения). В третьем и 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 таблиц «А» и «Б» составляем систему уравнений для параметров предполагаемого квадратичного полинома:

$$33436 a + 490 b + 11 c = 447,5. \quad (2)$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = 19618,0. \quad (3)$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = 1086600,0. \quad (4)$$

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:  $a = -0,02285$ ,  $b = 2,314056$ ,  $c = 7,104865$ .

Подставляя эти значения в (1), получаем искомую квадратичную функцию в виде:

$$y = -0,02285 x^2 + 2,314056 x + 7,104865. \quad (5)$$

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

Из рис.3 видно, что зависимость количества белых цепей от концентрации углерода имеет максимум при концентрации вблизи 50%, а по обе стороны от этого значения спадает более или менее симметрично, стремясь к нулю.

Такой ход зависимости обусловлен тем, что при концентрации ниже 50% белых (углеродных) цепей мало, так как самого углерода еще мало. При концентрации больше 50% белых цепей также остается мало, так как углерода становится много, цепи соответственно становятся длиннее и на длине строки сканирования (20 клеток) помещаются тем хуже, чем длина их больше. То есть

оптимальным значением концентрации является 50%, что и наблюдается как максимум зависимости, представленной на рис.3.

## 9. Цепи черного цвета

Полученные данные для черных цепей приведены в таблице № 7.

**Таблица № 7.** Количество черных цепей при различной концентрации углерода.

№№ групп	№№ образцов	Концентрация углерода	Количество клеток черных	Количество цепей черных
1А	1-4	5	$368,5 \pm 22,5$	$33,4 \pm 11,8$
2А	5-8	17	$291,5 \pm 63,0$	$62,0 \pm 21,6$
3А	9-12	23	$219,2 \pm 56,8$	$63,2 \pm 4,8$
4А	13-16	34	$236,2 \pm 66,0$	$54,0 \pm 10,4$
5А	17-19	41	$177,5 \pm 46,2$	$48,7 \pm 6,6$
6А	20-22	47	$202,8 \pm 17,4$	$63,8 \pm 6,3$
7А	23-26	53	$170,8 \pm 38,1$	$61,0 \pm 9,8$
8А	27-29	73	$107,5 \pm 15,6$	$58,8 \pm 12,4$
9А	30-32	97	$7,3 \pm 0,9$	$6,8 \pm 0,9$

Структура этой таблицы полностью совпадает со структурой таблицы № 4. То есть первые четыре столбца соответствуют первым трем и пятому столбцам таблицы № 9 в работе [1], а в пятом столбце рассматриваемой здесь таблицы приведены количества цепей черного цвета, усредненные по каждой группе образцов с соответствующим квадратичным отклонением.

Из последнего столбца таблицы можно видеть, что количество цепей минимально на краях диапазона концентрации, а на его середине имеет максимум. Так при концентрации 5% (группа 1А) количество черных цепей равно 33,4, причем это число при увеличении концентрации возрастает до концентрации равной 47% (группа 6А), где достигает 63,8 абс.ед. При

увеличении концентрации выше 47% количество цепей убывает, на краю диапазона концентрации при 97% (группа 9А), составляя всего 6,82 абс.ед.

Графическая иллюстрация полученной зависимости приведена на рис.4, где точки соответствуют количеству черных цепей с соответствующим отклонением, приведенных в последнем столбце таблицы № 7. Сплошная линия – квадратичное приближение, построенное по методу наименьших квадратов.

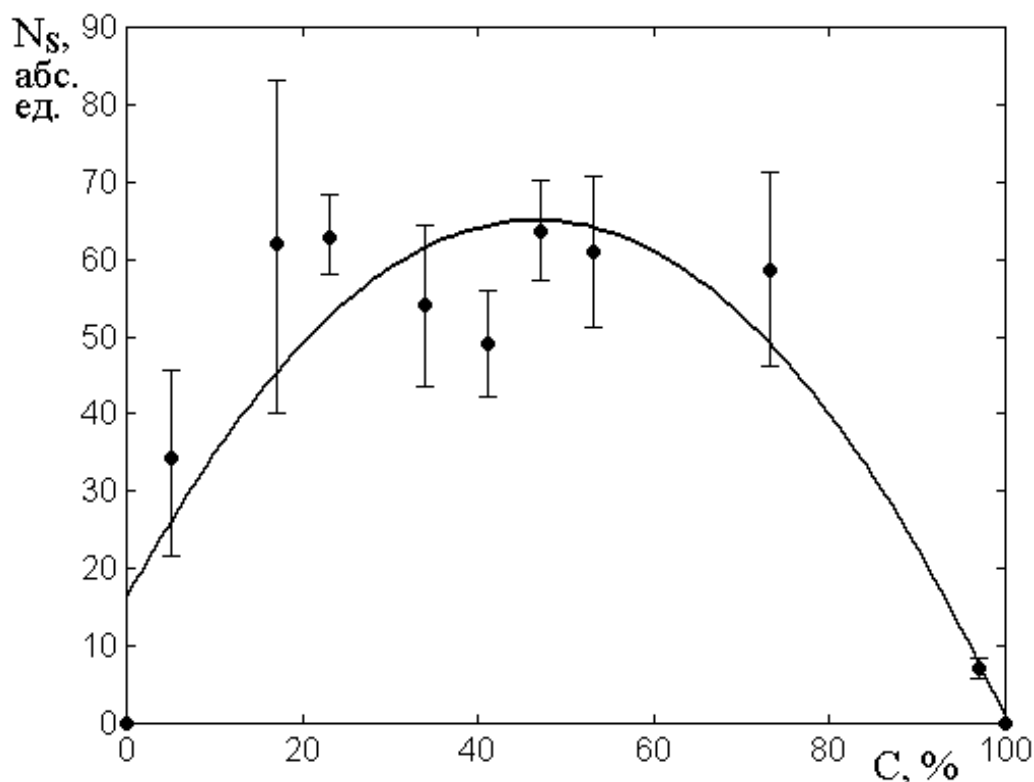


Рис.4. Зависимость количества цепей черного цвета от концентрации углерода.

Для расчета сплошной кривой использовалась та же таблица «А», что и для расчета подобной кривой на рис.3 (таблица № 5). Таблица «Б» здесь соответствовала количеству цепей черного цвета, приведенному в пятом столбце таблицы № 7. В результате таблица «Б» имела вид:

**Таблица № 8** – «таблица Б». Значения количества цепей черного цвета при тех же концентрациях.

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	0,0	0,0	0,0
3	33,4	167,0	835,0
4	62,0	1054,0	17918,0

5	63,2	1453,0	33433,0
6	54,0	1836,0	62424,0
7	48,7	1996,0	81865,0
8	63,8	2999,0	140930,0
9	61,0	3233,0	171349,0
10	58,8	4292,0	31335,0
11	6,8	659,0	63981,0
12	0,0	0,0	0,0
13	–	–	–
14	452,0	17689,0	886085,0

Система уравнений, полученная на основе таблиц № 5 и № 8, имеет вид:

$$33436 a + 490 b + 11 c = 452,0. \quad (6)$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = 17689,0. \quad (7)$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = 886085,0. \quad (8)$$

Решение этой системы:  $a = -0,02253$ ,  $b = 2,099368$ ,  $c = 16,04861$ .

Подставляя полученные значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в (1), получаем искомую квадратичную функцию в виде:

$$y = -0,02253 x^2 + 2,099368 x + 16,04861. \quad (9)$$

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

Из рис.4 видно, что зависимость количества черных цепей от концентрации углерода имеет максимум при концентрации вблизи 50%, а по обе стороны от этого значения спадает более или менее симметрично, стремясь к нулю.

Причина такого хода зависимости – та же, что для подобной зависимости на рис.3, с тем однако отличием, что здесь роль цепей белого цвета заменяется на роль цепей черного цвета. То есть при малой концентрации углерода черных цепей мало, так как почти все поле занимает углерод, и протяженность черных цепей, а с тем и их количество, сравнительно мало. При большой концентрации черных цепей также мало, так как теперь их протяженность становится сравнимой с длиной хода сканирования (20 клеток), так что их на полном поле помещается сравнительно мало. Наибольшее количество черных цепей опять-

таки приходится на концентрацию в 50%, где протяженность цепей имеет среднее значение, так что на длине хода сканирования их помещается достаточно много.

Такая картина распределения черных цепей по концентрации углерода и наблюдается в виде максимума кривой на рис.4 вблизи 50%.

### 10. Усредненная зависимость количества цепей от концентрации

Теперь, когда зависимости количества цепей того и другого цвета от концентрации получены, а также установлена схожесть из общего вида, представляет интерес получить обобщенную зависимость, отражающую характер зависимостей того и другого цвета в одинаковой степени.

Для сравнения полученных зависимостей обратимся к рис.5, где приведены зависимости количества цепей белого цвета (соответствующих углероду) и черного цвета (соответствующих кварцу), повторяющих те же зависимости, приведенные на рис.3 и рис.4.

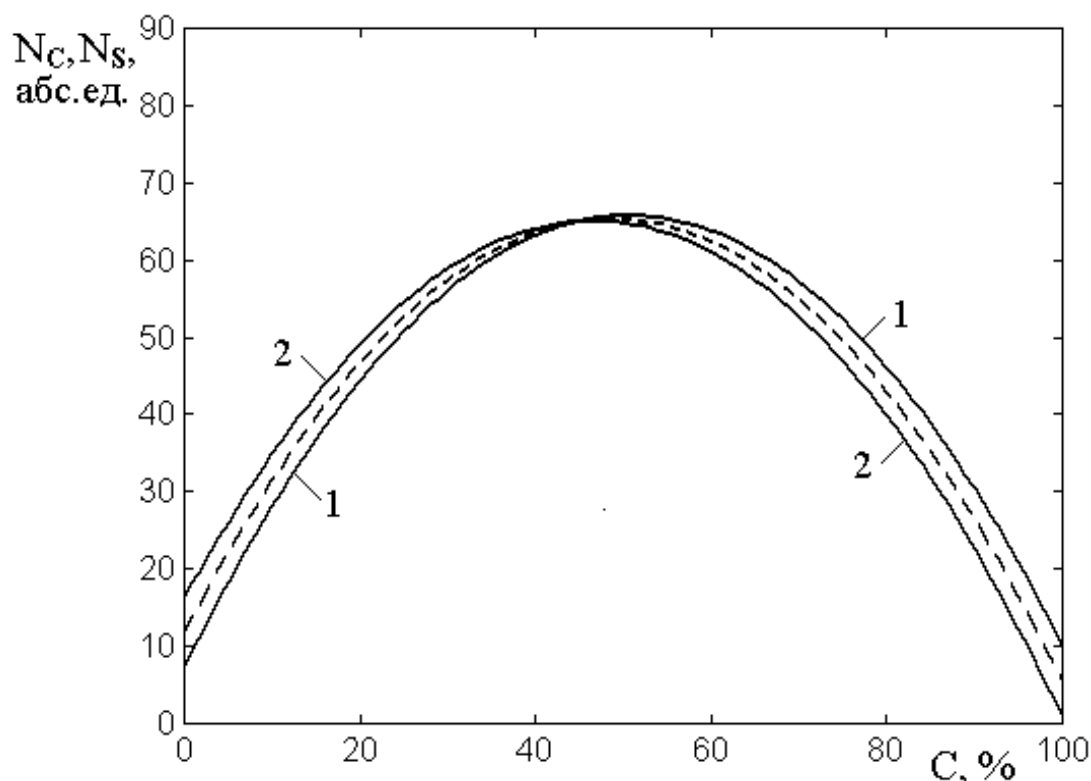


Рис.5. Зависимости количества цепей белого (1) и черного (2) цвета от концентрации углерода. Приведены кривые, построенные по формулам (5) и (9). 1 – углерод; 2 – кварц.



Из рисунка видно, что обе зависимости совпадают с точностью в единицы процентов. При концентрации около 50 % совпадение практически полное. Так и должно быть, ибо белые и черные цепи чередуются через одну, так что их число на конечном промежутке при сравнительно небольшой длине тех и других, может отличаться не более чем на единицу.

Пунктирная кривая соответствует квадратичной функции, коэффициенты которой получены как среднее арифметическое из коэффициентов функций (5) и (9), то есть данная функция имеет вид:

$$y = -0,02269 x^2 + 2,206217 x + 11,57670. \quad (10)$$

Можно видеть, что эта кривая проходит как раз посередине между кривыми 1 и 2 на рис.5. То есть можно полагать, что именно такая зависимость отражает зависимость количества цепей того или другого цвета от концентрации углерода наиболее объективным, удобным для дальнейшего анализа образом.

## 11. Параметр дискретности структуры

Пунктирная кривая на рис.5, построенная по формуле (10), получена путем обобщения данных от большого числа образцов (32 образца), так что можно полагать, что она в какой-то мере отражает достаточно общие параметры наблюдаемой структуры шунгита. Поэтому ее можно принять за меру определенного параметра, характеризующего дробность распределения углерода по объему материала в целом.

Очевидно, в силу почти полного совпадения кривых 1 и 2 на рис.5, этот же параметр будет определять дробность распределения кварца по тому же объему. Введем такой параметр, назовем его «дискретностью» структуры и будем обозначать  $D_S$ . За меру дискретности положим нормированную на максимум величину зависимости количества цепей того или другого цвета от концентрации углерода.

Из рис.5 и формулы (10) можно видеть, что концентрации в 50% соответствует количество цепей, равное 65,1625. Нормируя формулу (4) на эту

величину, получаем:

$$D_S = -0,00034821 C^2 + 0,0339 C + 0,1777. \quad (11)$$

Вид зависимости  $D_S(C)$ , построенной по этой формуле, представлен на рис.6 сплошной утолщенной кривой.

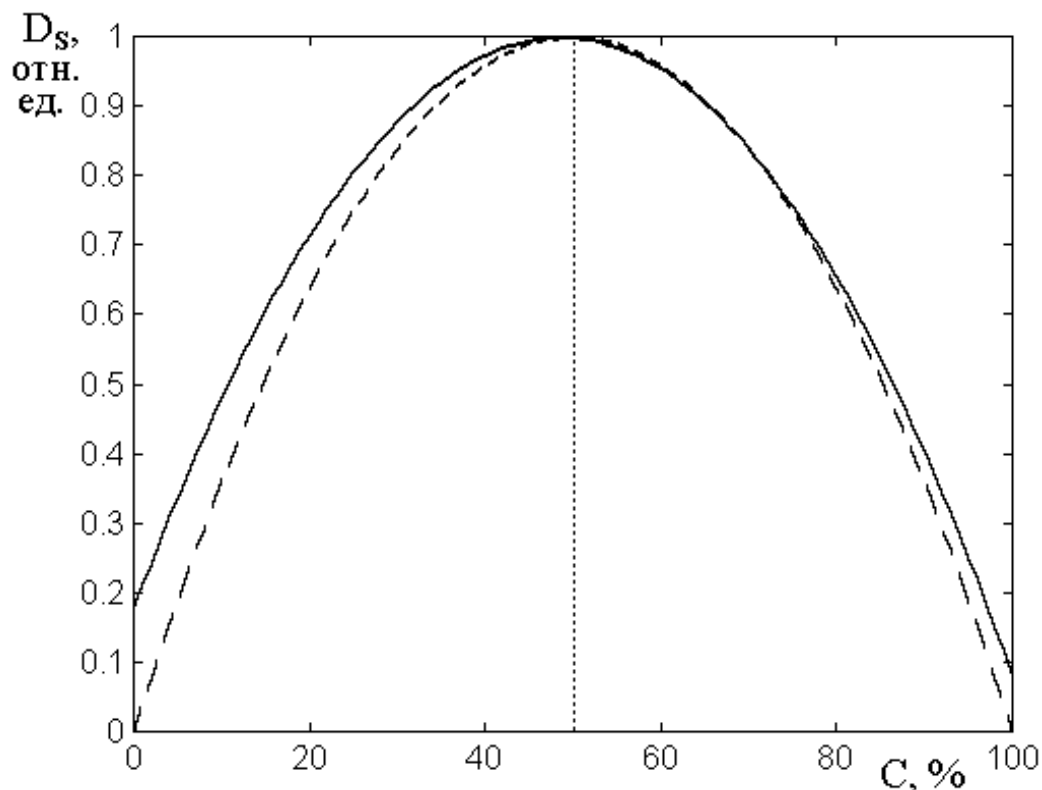


Рис.6. Зависимость дискретности структуры от концентрации углерода. Сплошная кривая построена по формуле (11), пунктирная – по формуле (15).

Однако для представленной на рис.6 сплошной кривой, на обоих концах диапазона концентрации величина  $D_S$  отлична от нуля и при концентрации равной нулю составляет около 0,18 отн.ед., а при концентрации равной 100% составляет около 0,09 отн.ед.

Не следует однако забывать, что эта кривая построена по данным эксперимента и является для них квадратичным приближением.

Можно полагать, что использование для приближения экспериментальных данных полинома более высокого порядка, например

четвертого или еще большего, привело бы к лучшему согласию с нулем значений дискретности на краях диапазона концентрации.

Однако можно полагать, что привлечение для описания эксперимента полинома более высокого порядка, чем второй, вызвало бы значительные сложности при теоретической интерпретации структуры шунгита на основе какой-либо геометрической модели, например «кубики с перколяцией» или «песок с жидкостью», которые были предложены работах [13-15].

Поэтому в рамках настоящей работы авторы сочли более целесообразным оставить порядок полинома вторым и построить его так, чтобы он проходил через единицу при концентрации равной 50% и равнялся нулю при концентрации равной нулю или 100%. Для построения такого полинома можно воспользоваться тем же приемом, что и при построении квадратичных кривых на предыдущих рисунках, или использовать какой-нибудь стандартный пакет, например «Matlab», однако проще учесть, что при  $C = 0$  и при  $C = 100$  в обоих случаях  $D_S = 0$ , а при  $C = 50$  должно быть  $D_S = 1$ . Предположение полинома в виде (1) приводит к весьма простой системе уравнений:

$$0 a + 0 b + c = 0. \quad (12)$$

$$2500 a + 50 b + c = 1. \quad (13)$$

$$10000 a + 100 b + c = 0. \quad (14)$$

Решая эту систему, получаем зависимость дискретности от концентрации в виде, поражающем своей простотой:

$$D_S = -0,0004 C^2 + 0,04 C. \quad (15)$$

Зависимость, построенная по этой формуле, приведена на рис.6 в виде пунктирной кривой.

Можно видеть, что эта кривая (пунктир) весьма близко подходит к кривой, полученной из эксперимента (сплошная линия), причем из сопоставления с рис.3 и рис.4 также видно, что она, за редкими исключениями,

проходит внутри интервала допустимых квадратичных отклонений от средних значений.

Учитывая простоту зависимости дискретности от концентрации в виде (15), можно полагать, что она явится удобной отправной или контрольной точкой для построения геометрически правильной модели структуры шунгита в виде «кубиков с перколяцией» или «песка с жидкостью» [13-15]. Адекватность такой модели будет обеспечиваться высоким сходством пунктирной кривой с экспериментальной, как это видно из рис.6.

## 12. Определение концентрации по значению дискретности

Если известна дискретность, например из анализа карт проводимости, как показано в предыдущих разделах, то формулу (15) можно использовать для определения концентрации. Так, обозначая входящие в нее коэффициенты – 0,0004 через  $a$  и 0,04 через  $b$ , получаем уравнение:

$$aC^2 + bC - D_S = 0, \quad (16)$$

которое имеет два решения:

$$C_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4aD_S}}{2a}; \quad (17)$$

$$C_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 + 4aD_S}}{2a}. \quad (18)$$

Подставляя независимым образом измеренное значение дискретности  $D_S$  в (17), получаем значение концентрации, лежащее в интервале от нуля до 50%, а подставляя то же значение в (18), получаем значение концентрации, лежащее в интервале от 50% до 100%.

То есть измерение дискретности из анализа карт проводимости, наряду с предложенным в работе [1] способом прямого подсчета белых и черных клеток, может явиться дополнительным удобным инструментом для определения концентрации углерода.

### 13. Единичный квадрат как мера дискретного распределения углерода

Из рассмотрения карт проводимости при различной концентрации углерода можно видеть, что все они представляют собой чередование белых и черных участков той или иной протяженности. То есть полное поле получается как бы раздробленным на части, размеры которых, хотя и меняются в широких пределах, но все же группируются вокруг каких-то более или менее определенных величин, не выходя за эти значения в ту или другую сторону больше чем в несколько раз. То есть с известным приближением можно говорить о близком к периодическому распределению той и другой фазы, причем при концентрации вблизи 50% линейные размеры обеих фаз будут сравнимы друг с другом.

Выполним оценку характерного размера участка того или другого цвета при концентрации равной 50%. Будем исходить из проделанного выше рассмотрения дискретности карты проводимости. При сканировании по строкам цепи того и другого цвета чередуются друг с другом. Подсчитаем полное число цепей на всей «ленте» сканирования, состоящей из следующих друг за другом последовательных строк. Разделим теперь длину всей ленты, то есть 400 клеток на полученное число цепей на этой ленте.

Как показано в разделе № 11, на длине всей ленты сканирования в среднем укладывается 65,1625 цепей того или другого цвета. Таким образом, на одну цепь приходится протяженность, равная  $400/65,1625 = 6,1385$  клеток, или, учитывая, что длина одной клетки равна 1 мкм, то средняя длина цепи получается равной 6,1385 мкм.

Такая средняя цепь представляет собой прямоугольник длиной 6,1385 мкм и шириной, равной ширине строки сканирования, то есть 1 мкм. Площадь прямоугольника получается равной 6,1385 кв.мкм.

Поскольку ориентация сетки дискретизации (рис.1б) относительно исходной карты (рис.1а) произвольна, то можно считать, что карта представлена более или менее одинаковыми участками, имеющими площадь 6,1385 мкм<sup>2</sup>.

Если положить такой участок, имеющим квадратную форму, то сторона квадрата будет равна квадратному корню из его площади, то есть: 2,4776 мкм. Для удобства терминологии будем называть далее такой квадратный участок «единичным квадратом».

Величина стороны единичного квадрата (2,4776 мкм) получена из вершины параболы на рис.5, то есть он характерен для концентрации, равной 50%. Этот размер интересно сопоставить с наблюдаемыми по исходной карте (до дискретизации, типа показанной на рис.1а) размерами областей белого или черного цвета при той же концентрации. Пример такого сопоставления иллюстрируется рис.7, где показано размещение единичных квадратов на исходных картах проводимости для трех образцов, имеющих концентрацию углерода вблизи 50%.

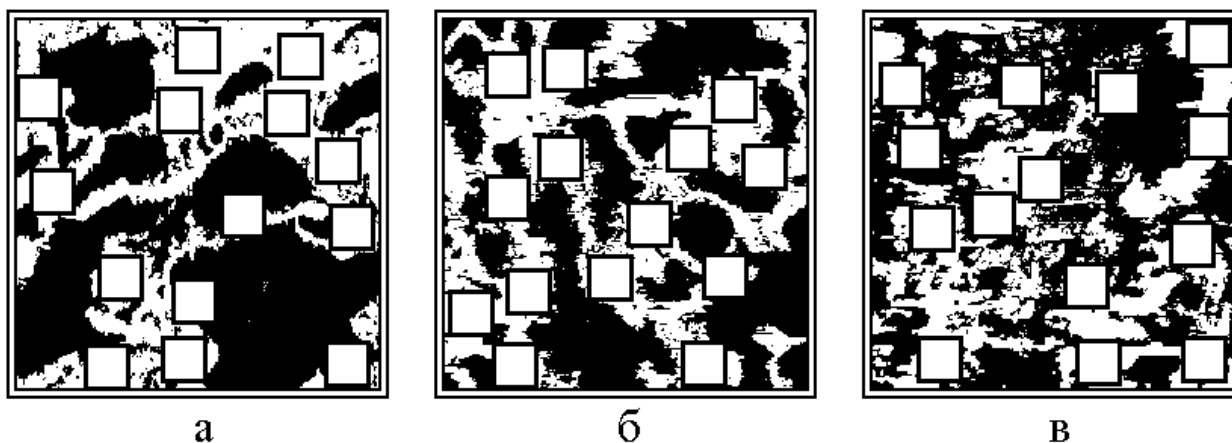


Рис.7. Размещение единичных квадратов (белого цвета) на исходных картах проводимости при концентрации углерода вблизи 50%.

- а – образец № 20, группа 6А, концентрация 47%;
- б – образец № 21, группа 6А, концентрация 47%;
- в – образец № 23, группа 7А, концентрация 53%.

При построении этого рисунка единичные квадраты располагались в тех местах, где белые участки карты позволяли разместить такой квадрат между соседними черными участками. Очевидно, такое размещение носит субъективный характер, однако можно полагать, что оно в какой-то степени позволяет получить представление о том, что размер стороны единичного

квадрата в самом деле является характерной величиной для наблюдаемого на этих рисунках распределения углерода. Тем более важным становится прием дискретизации (рис.1), позволяющий из близкого к хаотическому распределению углерода получить более или менее определенное конкретное число, каковым является длина стороны единичного квадрата.

#### 14. Разброс размера единичного квадрата

Итак, несмотря на кажущееся почти хаотическим распределение углерода между прослойками кварца, проведенный анализ позволяет сопоставить структуре с концентрацией в 50% вполне определенное число, равное 2,4776, единое для всех исследованных образцов. Однако следует отметить, что полученный размер также не лишен определенного разброса. Так, это число получено из соответствия вершины параболы на рис.5 количеству цепей того или иного цвета, равному 65,1625. В то же время, как видно из рис.3 и рис.4, экспериментальные точки имеют заметное отклонение от усредненной параболы, представленной на этих рисунках сплошными линиями. Среднее отклонение для количества белых цепей можно определить из пятого столбца таблицы № 4 и черных цепей из пятого столбца таблицы № 7. Так среднее арифметическое из отклонений для белых цепей равно 9,9444 абс.ед., такое же отклонение для черных цепей равно 9,4000 абс.ед., так что средняя величина из этих двух значений равна 9,6722 абс.ед.

То есть количество цепей того или другого цвета должно определяться числом:  $(65,1625 \pm 9,6722)$  абс.ед. Сохраняя два знака после запятой, получаем:  $65,16 \pm 9,67$ , так что крайние значения равны 55,49 и 74,83 абс.ед. соответственно. Это отклонение составляет 14,84% от средней величины ( $9,67/65,16 = 0,1484$ ). Можно полагать, что такое же отклонение будет иметь место и для характерного размера единичного участка, равного 2,4776 мкм. То есть длина стороны единичного квадрата получается равной  $(2,4776 \pm 0,3677)$  мкм (где величина 0,3677 получается из произведения 2,4776 на 0,1484).

Учитывая статистический характер распределения углерода, можно ограничиться двумя цифрами после запятой, в результате чего получаем:

$(2,48 \pm 0,37)$  мкм, так что крайние значения равны 2,11 абс.ед и 2,85 абс.ед.

## 15. Параметр дробности

Сказанное выше относится к концентрации, равной 50%. Однако представляет интерес ввести в рассмотрение величину, отражающую дробный характер структуры при другой концентрации углерода.

Найдем относительный объем одного участка объема образца, образуемого единичным квадратом. Все поле зрения карты проводимости имеет длину 20 мкм и ширину тоже 20 мкм.

Предположим, что распределение углерода в толще образца такое же, как на его поверхности.

Рассмотрим кубическую область, высота которой (в глубину образца) имеет то же значение, что длина и ширина по поверхности, то есть тоже 20 мкм. Объем такой полной кубической области равен  $20 \times 20 \times 20 = 8000$  куб. мкм. Объем одной ячейки единичного куба равен  $2,4776 \times 2,4776 \times 2,4776 = 15,2088$  куб. мкм.

Объем такой ячейки по отношению к объему куба, соответствующему полному размеру карты, равен  $15,2088/8000 = 0,0019$  отн.ед. То есть в объеме полного куба карты помещается  $8000/15,2088 = 526,0113$  ячеек единичного куба.

Исходя из объема одной ячейки единичного куба, можно оценить, сколько таких ячеек содержится в единице объема материала образца. Так, разделяя 1 куб.см (как единицу объема) на объем одной ячейки 15,2088 куб.мкм, получаем  $N = 6,5751 \cdot 10^{10}$  ячеек на куб.см.

Это число может быть мерой раздробления всего объема образца на участки той или другой фазы при концентрации равной 50%.

Однако из рассмотрения карт проводимости (например таких, как приведены на рис.1 в работе [14]), можно видеть, что при отклонении концентрации от 50% в ту или иную сторону размер участков одной фазы начинает преобладать над размером участков другой, так что общее (суммарное) число участков той и другой фазы уменьшается, то есть



раздробление карты падает. При приближении значения концентрации к краям диапазона (то есть к нулю и 100%) более выгодная фаза занимает практически всю площадь карты. То есть при стремлении концентрации к нулю вся карта приобретает черный цвет (сплошной кварц), а при стремлении концентрации к 100 % вся карта становится белой (сплошной углерод). Можно считать, что в обоих этих случаях раздробление карты почти отсутствует, а в крайних точках диапазона отсутствует полностью.

Введем вспомогательный параметр, который назовем «дробностью» полной структуры.

Будем полагать, что при концентрации равной 50% этот параметр равен  $N_D = 6,5751 \cdot 10^{10}$ , а на краях диапазона концентрации, то есть при 0% и 100%, равен нулю.

В соответствии с изложенными выше соображениями, можно полагать, что зависимость дробности от концентрации определяется квадратичным полиномом, проходящим через число  $N_D$  при концентрации в 50% и равным нулю при концентрациях равных 0% и 100%.

Такой полином с точностью до коэффициента, равного  $N_D$ , определяется той же системой уравнений (12)-(14), что и полином для дискретности (15). То есть можно полагать:

$$D_D = 6,5751 \cdot 10^{10} (-0,0004 C^2 + 0,04 C), \quad (19)$$

или:

$$D_D = 6,5751 \cdot 10^{10} D_S. \quad (20)$$

Графическое изображение параметра дробности также соответствует приведенной на рис.6 зависимости с учетом коэффициента  $N_D$  по вертикали.

То есть в этом отношении параметр дробности может быть отождествлен с параметром дискретности с учетом постоянного коэффициента. Различие однако состоит в различном происхождении обоих этих параметров. Так параметр дискретности получен из анализа количества цепей того и другого

цвета, наблюдаемых на полученных в эксперименте картах проводимости. Этот параметр определяет дискретный характер карты проводимости как таковой и с удельным распределением углерода по объему образца не связан.

Параметр дробности же является следствием предположения об одинаковом характере распределения углерода по поверхности и по толщине образца, то есть является вторичным по отношению к параметру дискретности, однако, включая в себя объем единичного куба, характеризует дробный характер распределения углерода именно по объему образца в целом.

Итак параметр дискретности характеризует дискретный характер распределения углерода по поверхности образца, не давая информации о размере единичного куба, а параметр дробности характеризует, на сколько единичных кубов раздроблена единица объема образца. Можно видеть, что информация о структуре материала дается параметром дискретности в сочетании с объемом единичного куба, тогда как для получения той же информации достаточен лишь один параметр дробности.

## **16. Общие параметры конкретного образца**

Таким образом, в результате проделанного рассмотрения, показано, что метод электросилового спектроскопии с последующей дискретизацией карт проводимости позволяет выделить четыре числовых параметра, характеризующих распределение углерода в шунгите.

Подводя некоторый итог, перечислим эти параметры с краткой их характеристикой.

**Концентрация углерода.** Схема получения этого параметра приведена в первой части настоящей работы [1] и состоит в подсчете белых и черных клеток на поле, полученном путем дискретизации исходных карт проводимости.

**Дискретность структуры.** Этот параметр характеризует протяженность областей углерода и кварца на плоскости карты проводимости. Его получение состоит в подсчете количества цепей различной протяженности на дискретизированной карте.

**Размер единичного элемента.** Этот параметр определяет размер единичного элемента той или другой фазы на плоскости карты проводимости при концентрации равной 50%.

**Дробность структуры.** Этот параметр характеризует количество единичных элементов в единице объема материала и позволяет оценить это количество во всем диапазоне изменения концентрации от нуля до 100%.

Приведенные здесь числовые значения параметров получены путем усреднения экспериментальных данных по 32 образцам, извлеченным из четырех различных месторождений. То есть они являются как бы усредненными по любым видам материала шунгита в целом. Однако наблюдаемый довольно высокий разброс значений параметров по образцам со сходной концентрацией (как видно, например, из таблицы № 7 в работе [1]), наводит на мысль о необходимости более точной привязки параметров образцов к конкретным месторождениям. Тем более актуальным становится вопрос о более подробном продолжении начатых здесь исследований, в первую очередь о добыче новых образцов, непосредственно в экспедиционных условиях.

Остановимся далее еще на некоторых полезных соображениях, получаемых на основе проделанного рассмотрения.

## **17. Структура чередующихся областей**

Предложенные в работах [13-15] модели структуры шунгита «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью», подразумевают геометрически правильную периодическую структуру материала с чередующимися в правильном порядке областями углерода и кварца.

Однако, как можно видеть, например из рис.1а или рис.7 (а также рис.1 в работе [14]), реальная структура шунгита далека от регулярности.

Тем не менее, проделанное выше рассмотрение позволило выделить характерный элемент (единичный квадрат, единичный куб) области, занимаемый той или иной фазой, повторение которого в определенном приближении отражает такие свойства материала, как концентрацию углерода,

а также дискретность и дробность структуры материала в целом. То есть можно надеяться, что построение математической модели на основе такой структуры позволит в какой-то мере объяснить реальные параметры шунгита.

Представим геометрическую модель упаковки таких единичных кубов того и другого знака в полной структуре. Ограничимся концентрацией, равной 50%, так что объемы кубов той и другой фазы будут одинаковыми. Учтем, что единичный куб одной фазы окружен со всех сторон (со стороны своих граней) такими же кубами другой фазы. Геометрическая конфигурация одной ячейки из четырех кубов одной фазы (белые – углерод) и четырех кубов другой (черные – кварц) показана на рис.8. Структура представляет собой четыре малых куба в углах одного большого. Суммарный объем восьми малых кубов (по четыре той и другой фазы) равен объему одного большого, так что объемная концентрация равна 50%.

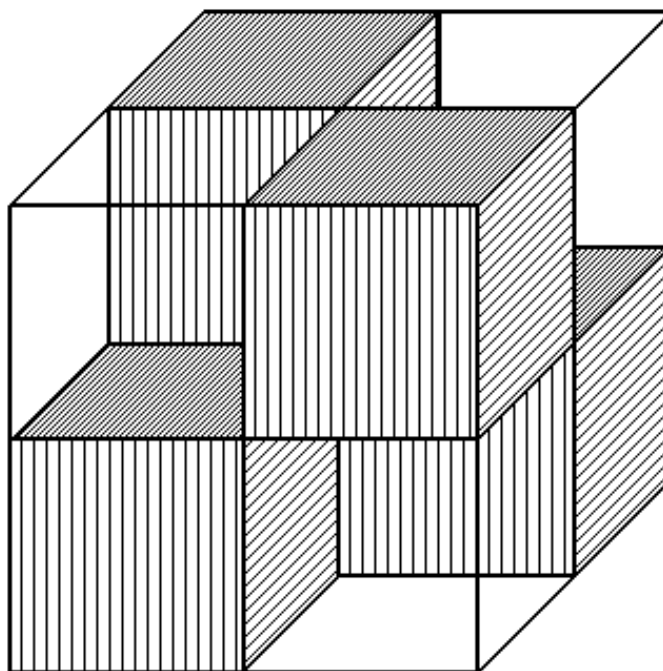


Рис.8. Упаковка из четырех единичных кубов углерода (белые) и кварца (черные).

Упаковка из периодически повторяющихся ячеек такого типа показана на рис.9. Здесь также можно считать, что белые кубики соответствуют проводящей фазе (углероду), а черные – непроводящей (кварцу).

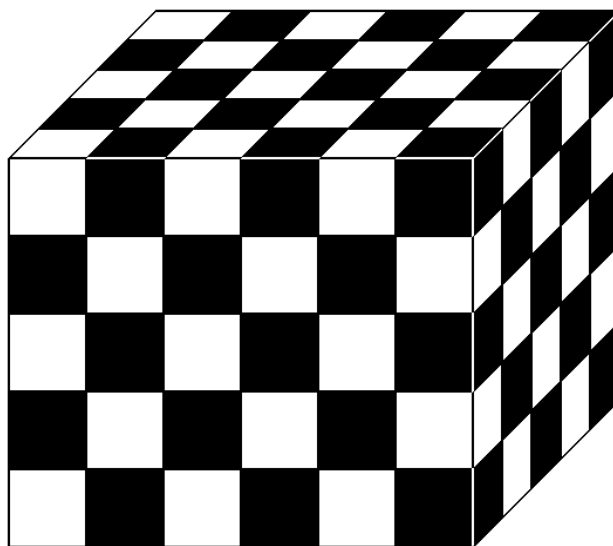


Рис.9. Упаковка из периодически повторяющихся ячеек.  
 Белые – проводящая фаза (углерод).  
 Черные – непроводящая фаза (кварц).

Такая структура соответствует концентрации углерода в 50%. Из сравнения со структурами, приведенными в работах [13-15], можно видеть, что изображенное на этом рисунке расположение фаз как раз соответствует моменту перколяции для модели «кубики с перколяцией». Для модели «песок с жидкостью» здесь черные кубики должны быть слегка уменьшены, чтобы между ними появились прослойки белой фазы. Можно полагать, что в любом случае, приведенная здесь структура может явиться отправной точкой для описания структуры шунгита в рамках той или иной модели. Важным преимуществом по сравнению с моделями, предложенными в работах [13-15], является здесь точный размер кубиков той и другой фазы, полученный из выполненного выше анализа карт проводимости.

### **18. Замечание о природе структурирования шунгита**

Итак, в проделанном рассмотрении выявлен характерный размерный параметр структуры шунгита = единичный куб, размеры реальных областей шунгита в той или иной мере группируются вокруг этого размера. То есть можно полагать, что в процессе геологического образования шунгита происходила какая-то конкуренция между объемами углеродных и кварцевых областей, причем образование тех и других строилось на основе взаимного

притяжения однородных молекул. То есть области углерода формировались на основе взаимного притяжения молекул углерода, а области кварца – на основе взаимного притяжения молекул кварца. Однако расти объемам какой-либо однородной фазы до бесконечности мешал происходящий одновременно рост объемов другой фазы. В результате объемы обеих фаз остановились на каком-то более или менее близком друг к другу значении. Можно полагать, что размер такого характерного объема определялся противоборством двух тенденций – к росту и к распаду на части по достижении критической величины. Взаимодействие этих тенденций регулировалось минимизацией плотности энергии материала в целом или, по крайней мере, какого-то более или менее значительного (порядка сантиметров и более) его объема (этот объем можно увидеть из однородности залегания шунгита в конкретном месторождении).

Формирование дробной структуры шунгита, исследованию которой посвящена настоящая работа, по-видимому, в значительной степени определяется его геологической историей. Поскольку шунгит образовывался на основе нефти, можно предположить, что его структура соответствует процессу пропитывания нефтью песчаной среды. Однако типичный размер песчинок составляет десятки и сотни мкм, так что наблюдаемая тонкая структура с характерным размером в единицы мкм таким образом не могла образоваться.

Другим возможным механизмом формирования тонкой структуры шунгита может являться процесс, сходный явлению коагуляции в химических реакциях. На возможность подобного процесса при образовании горных пород имеется указание в [23], где говорится: «Некоторые горные породы могут иметь сложную коагуляционно-конденсационную структуру». Можно полагать, что при более подробном рассмотрении некоторые полезные сведения можно почерпнуть из физико-химической механики пористых структур [24, стр.5-40], коллоидной химии [25, стр.334-340, 533-544.], а также взаимно противоборствующих процессов коагуляции и пептизации [26, стр.202-206]. Более подробное рассмотрение природы образования тонкой структуры шунгита авторы оставляют за рамками настоящей работы.

## 19. Аналогия с магнитными доменами

Выполненное выше исследование поведения структуры шунгита в широком диапазоне концентрации углерода позволяет провести некоторую параллель с образованием доменных структур в магнетиках.

Так из проведенного рассмотрения можно видеть, что при концентрации в 50% суммарные размеры областей той и другой фаз примерно одинаковы, а при отклонении концентрации от 50% в ту или иную сторону, размер областей одной из фаз начинает преобладать над размером областей другой, причем размер областей невыгодной фазы слегка уменьшается, а выгодной заметно увеличивается.

Картина в какой-то степени напоминает поведение доменной структуры при нормальном намагничивании пластины из одноосного магнетика с осью анизотропии, перпендикулярной плоскости [27-29]. При этом размагниченному состоянию соответствует концентрация в 50%, когда размеры областей той и другой фазы (углерода и кварца) примерно равны, как равны и размеры доменов в отсутствие поля. Изменение концентрации в ту или иную сторону приводит к увеличению относительного размера одной фазы за счет другой, как и намагничивание пластины с доменами приводит к росту доменов выгодного знака и сужению невыгодных.

То есть изменение концентрации в ту или другую сторону от значения в 50% эквивалентно изменению знака поля с положительно направления на отрицательное относительно нормали к плоскости магнитной пластины.

Как известно, в большинстве случаев доменная структура обладает высокой степенью периодичности [27-29], то есть в размагниченном состоянии размеры доменов того и другого знака отличаются друг от друга в весьма малой степени (не более чем на единицы процентов). В то же время, области углерода и кварца в шунгите при концентрации в 50% отличаются значительно больше, до нескольких раз. Тем не менее, в усредненном смысле и для шунгита удастся ввести характерный размер, определяющий протяженность участков той или иной фазы.

То есть полученный выше размер единичного квадрата (или куба) можно отождествить с размером доменов в размагниченном состоянии. Изменение взаимного соотношения между размерами областей той и другой фазы при изменении концентрации, описываемое параметром дискретности, можно отождествить с изменением размера доменов при намагничивании магнитной пластины полем того или другого направления. Полное исчезновение областей невыгодной фазы подобно исчезновению доменов при достижении полем того или иного знака значения поля насыщения. Размер длины ребра единичного куба структуры шунгита можно уподобить величине периода (точнее – половины периода) доменной структуры в размагниченном состоянии. Можно полагать, что геологический процесс, приведший к конкретному характерному размеру структуры (то есть к ее дробности) сходен с процессом минимизации энергии поля размагничивания и энергии доменных границ при образовании доменов. Более подробное развитие подобной аналогии авторы оставляют будущим исследователям.

## **20. Замечание о возможных поглощающих свойствах шунгита**

Использование шунгита в качестве материала для поглощающих радиоизлучение покрытий основано на механизме возбуждения вихревых токов в шунгите при падении на него радиоволны. Так падающая волна, возбуждая в шунгите ток, передает этому току свою энергию. Однако, благодаря довольно высокому омическому сопротивлению шунгита, этот ток быстро затухает, унося с собой энергию падающей волны, на чем и основан механизм поглощающих свойств шунгита.

Диапазон поглощаемых частот (по крайней мере, в хорошо исследованных рамках) в этом случае составляет от единиц мегагерц, до единиц и небольших десятков гигагерц [2-4, 9, 10, 13, 16-18, 20, 30]. О возможности расширения этого диапазона в сторону более высоких частот авторам настоящей работы не известно.

Однако рассматриваемая в настоящей работе тонкая структура проводящих областей шунгита позволяет надеяться на резонансный характер



поглощения, связанный с укладыванием целого числа полуволн на характерном размере областей проводящей фазы шунгита.

Так, если взять за опорную точку размер единичного элемента структуры (2,4776 мкм), то, полагая этот размер как длину полуволнового диполя, получаем частоту  $60,542 \cdot 10^{12}$  Гц = 60,542 ТГц.

То есть поглощение должно концентрироваться вблизи этой частоты, по обе стороны от которой должен наблюдаться спад резонансного характера. Очевидно, резонансная линия будет довольно широкой по причине значительного разброса размеров областей шунгита в обе стороны от единичного размера, однако вследствие высокого интереса к освоению терагерцового диапазона [9. 10], постановка экспериментов в поисках поглощения терагерцового излучения шунгитом была бы весьма желательной.

### **Заключение**

Работа является второй частью исследования структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита. Исследования проводятся с целью оценки возможности использования шунгита для создания планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение. Исследования выполнены на основе карт проводимости получаемых методом электросиловой спектроскопии.

Во введении приведен краткий обзор первой части работы с перечислением полученных там результатов. Приведены основные свойства исследованных образцов и описан метод дискретизации карт проводимости, позволяющий по получаемым бинарным картам определять структурные параметры образцов. Кратко описана схема получения концентрации углерода на основе подсчета клеток белого и черного цвета на полях, соответствующих дискретизированным картам проводимости. Отмечено, что главным предметом настоящей работы является исследование цепей клеток того и другого цвета на бинарном поле проводимости, а также связь параметров цепей с полученной в предыдущей части концентрацией углерода.

Приведена схема получения цепей из клеток того и другого цвета, отражающих протяженность участка карты, соответствующего той или иной фазе. Отмечено, что цепи из белых клеток соответствуют проводящему углероду, а из черных соответствуют непроводящему кварцу.

Рассмотрены различные возможные варианты сканирования бинарных полей карт проводимости. Отмечено, что результаты сканирования могут зависеть от способа сканирования, что связано с вариациями длины цепи при условии конечности строки сканирования. При этом принципиальное различие имеет сканирование по горизонтали и по вертикали поля дискретизации, что связано с протяженным характером областей постоянной фазы на картах проводимости шунгита. На основе анализа различных вариантов сканирования признано оптимальным последовательное сканирование по горизонтальным строкам дискретизированной карты с последующим сканированием по вертикальным столбцам и усреднение полученных результатов по обоим измерениям.

Приведена процедура получения параметров цепей по результатам сканирования, состоящая в суммировании количества цепей заданной протяженности по всему полю. Определено количество цепей заданной протяженности того и другого цвета по всем исследовавшимся образцам. Отмечен сильный разброс данных по образцам, обладающим одной и той же концентрацией углерода.

Для повышения объективности выполняемых измерений произведена группировка образцов по концентрации углерода, в результате которой было сформировано девять групп, соответствующих концентрации углерода от 5 до 97 процентов.

Рассмотрено распределение количества цепей в зависимости от концентрации углерода. Показано, что максимальное количество цепей приходится на среднюю концентрацию около 50%, а в обе стороны от этого значения по краям диапазона концентрации количество цепей убывает, стремясь к нулю. Получена зависимость количества цепей того и другого цвета

от концентрации углерода. Выполнено приближение экспериментальных данных квадратичным полиномом по методу наименьших квадратов. Показано, что обе зависимости с точностью до нескольких процентов описываются одним и тем же квадратичным полиномом, имеющим максимум при концентрации в 50%. и равным нулю на краях диапазона концентраций, то есть при 0% и 100%. Для такого полинома получено крайне простое аналитическое выражение, отражающее экспериментальные зависимости с точностью в единицы процентов.

Для каждого значения заданной концентрации введен в рассмотрение параметр дискретности структуры, нормированный на единицу по максимуму значения полученного полинома. Найдено аналитическое выражение, позволяющее по измеренному в эксперименте значению дискретности определить соответствующее ему значение концентрации.

В качестве меры дискретности распределения углерода введен в рассмотрение параметр единичного квадрата, сторона которого соответствует квадратному корню из площади участка, длина которого соответствует протяженности цепи, усредненной по всему полю при концентрации равной 50%. Показано, что для исследованных образцов с концентрацией порядка 50% этот параметр составляет около 2,5 мкм (точнее – 2,4776 мкм). Установлено, что длину стороны единичного квадрата можно принять за меру расстояния между областями той и другой фазы на исходной карте проводимости. В качестве наглядного примера выполнено размещение единичного квадрата на исходной карте проводимости для трех образцов, обладающих концентрацией, близкой к 50% (47% и 53%). Показано, что такое размещение примерно соответствует заполнению промежутков между областями черного цвета квадратами белого цвета. Отмечена высокая субъективность подобного размещения, альтернативой для которой является применение метода бинарной дискретизации исходных карт проводимости, положенной в основание настоящего исследования.

На основе полученных в эксперименте зависимостей количества цепей того и другого цвета от концентрации углерода выявлен разброс значений размера единичного квадрата. Показано, что усредненный по методу наименьших квадратов такой разброс составляет менее 15% (точнее – 14,84%).

Для характеристики распределения углерода по объему образца введен параметр дробности, при концентрации в 50% равный количеству единичных кубов, помещающихся в единице объема (равной 1 куб.см.). Параметр дробности обобщен на весь интервал значений концентрации путем представления его в виде квадратичного полинома, максимум которого соответствует дробности при концентрации в 50%, а крайние значения на концах диапазона концентрации равны нулю.

Рассмотрено соотношение между параметрами дискретности и дробности. Отмечено, что основное различие между ними состоит в том, что дискретность характеризует степень раздробленности образца на области той и другой фазы, а дробность дает количество областей той и другой фазы в единице объема. Отмечено, что в общем случае эти параметры полностью независимыми не являются, а связаны между собой через размер единичного куба той или другой фазы.

В качестве обобщения проведенного рассмотрения перечислены и кратко охарактеризованы основные параметры, характеризующие пространственное распределение углерода в шунгите, такие как концентрация углерода, дискретность структуры, размер единичного элемента и дробность структуры.

Для концентрации в 50% на основе единичного элемента приведена геометрически правильная структура чередования областей той и другой фазы, пригодная для топологического анализа. Отмечено соответствие такой структуры с предложенными ранее моделями шунгита, такими как «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Показано, что предложенная структура соответствует модели «кубики с перколяцией» в момент перколяции, а для соответствия с моделью «песок с жидкостью» размеры кубов непроводящей

фазы должны быть несколько уменьшены, чтобы освободить промежутки для заполнения их проводящей фазой.

В качестве природы структурирования шунгита выдвинуто предположение о возможности формирования его структуры в процессе типа коагуляции, который имел место в ходе геологической истории шунгита.

Приведена аналогия характера структуры шунгита при различной концентрации углерода с поведением доменной структуры магнетика, намагничиваемого постоянным полем. Показано, что концентрация в 50% соответствует размагниченному состоянию магнетика, а изменение концентрации в ту или иную сторону соответствует намагничиванию магнетика полем того или иного направления.

Высказано предположение о значительном повышении экранирующей способности шунгита в диапазоне около 60 ТГц. В качестве возможной причины такого повышения предложен резонансный характер взаимодействия падающей электромагнитной волны с составляющими шунгит проводящими диполями, образованными единичными областями проводящей фазы.

В качестве важнейшего условия для продолжения и дальнейшего развития работ по изучению и применению структурных свойств шунгита отмечена необходимость проведения новых геологических экспедиций с целью получения значительного количества образцов из различных месторождений.

### **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. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. // «Журнал радиоэлектроники». 2018. № 8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>
2. 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.
3. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. // РЭ. 2003. Т.48. №2. С.196.
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. Голубев Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода). // ФТТ. 2013. Т.55. №5. С.995.

12. Shumilova T.G., Golubev Ye.A., Mayer J., Shevchuk S.S., Radaev V.A., Isaenko S.I., Tkachev S.N. Nanostructure of pseudomonocrystalline graphite studied by nanoimaging of electrical properties in combination with other techniques. // Carbon. 2017. V.114. P.724.

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

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

15. 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>.

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. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. // Сборник

трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск. Беларусь. 2017. С.6.

18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

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

23. Большая Советская Энциклопедия. Т.8. 1972. М.: Советская энциклопедия. Стр.307-308. Статья «Дисперсная структура».

24. Ребиндер П.А., Влодавец И.Н. Физико-химическая механика пористых и волокнистых дисперсных структур, в кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатие. 1967.

25. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа. 1964.

26. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. М.: Просвещение. 1975.



27. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. М.: ОГИЗ Гостехиздат. 1948.

28. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. М.: Мир. 1982.

29. Лисовский Ф.В. Физика цилиндрических магнитных доменов. М.: Сов. Радио. 1979.

30. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.

**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 2. Дискретность структуры. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2018.8.6