
Г. Н. Зайцев, В. В. Ковалевский

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА*

Введение

Фундаментальная проблема поиска взаимосвязи между генезисом углерода, геохимией, структурой его различных форм и свойствами разрабатывается достаточно давно вследствие исключительного места свободного и связанного углерода в эволюции литосферы, его широкого разнообразия и большого значения в промышленности как минеральных (аллотропных) разновидностей, так и углеродсодержащих пород, включающих его минералоидные (некристаллические) формы (Юшкин, 1995). Среди последних наиболее интересными как по геологическим условиям образования, так по минеральному составу и проявлениям углеродистого вещества являются шунгитовые породы Карелии (Шунгиты Карелии., 1975; Buseck et al., 1997), содержащие свободное углеродистое вещество (шунгит). Несмотря на большое разнообразие углерода шунгитовых пород, его структура имеет общие особенности и характеризуется наличием фрагментов трехмерных оболочек, состоящих из изогнутых пакетов графитоподобных, азимутально разориентированных слоев, охватывающих наноразмерные поры, что сходно с такими фуллереноподобными структурами, как нанотрубки и полые сферы (Ковалевский, 1994; Kovalevski et al., 2001). В этом плане показательно изменение магнитной восприимчивости ряда шунгитов при пониженных температурах, определяемое существенным повышением диамагнетизма, качественное изменение которого совпадает с соответствующими значениями для сверхпроводящих соединений фуллеренов (Kovalevski et al., 2005). Наличие у шунгита структурных особенностей и физических свойств, характерных для искусственно синтезированных фуллереноподобных структур, позволяет сделать предположение о том, что в природе существует группа минералоидных фуллереноподобных веществ, обладающих уникальными свойствами, которые могут найти применение в принципиально новых наукоемких технологиях.

Наиболее представительным свойством шунгитовых пород является электрическая проводимость, широко используемая в геофизике, непосредственно связанная с составом и строением пород и чрезвычайно важная в технологическом аспекте. Ранее в процессе исследования влияния текстурно-структурного строения шунгитовых пород на их электрическую проводимость проведены как геофизические измерения на выходах шунгитовых пород различного генезиса, так и лабораторные исследования электрической проводимости и структурных параметров отобранных образцов (Зайцев и др., 2005). При этом было изучено микротекстурное распределение углерода и минералов, а также брекчированность и текстура, которые оказывают определяющее влияние на электрические свойства пород (Зайцев, 2004). В ходе полевых работ проводился модельный эксперимент по искусственному увлажнению выходов шунгитовых пород электролитом (кислый дождь, pH = 4), в результате которого было показано влияние текстурно-структурного строения на кажущееся сопротивление пород. Целью данной работы явилось лабораторное исследование взаимного влияния микротекстурных особенностей и контролируемого увлажнения образцов на их электрические свойства.

Методика эксперимента

Измерение проводимости имеет свои проблемы и подходы как при геофизических, так и при электрофизических исследованиях. При проведении геофизических электроразведочных работ методом сопротивлений нормальное поле учитывают введением эффективного параметра ρ_k – кажущегося сопротивления. Кажущееся электрическое сопротивление не следует понимать как параметр, усредняющий истинные значения удельного сопротивления пород, слагающих геоэлектрический разрез. Эта величина является сложной функцией удельных сопротивлений, мощностей, глубин залегания слоев и размеров различных включений и зависит от расположения питающих и приемных электродов, а также от характера геоэлектрического разреза (Хмелевской, 1970). Проведение лабораторных

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Карелия (грант № 05-05-97520С).

электрофизических измерений, в свою очередь, сопряжено с определенными трудностями, связанными с широким диапазоном изменения ρ и σ , высокими переходными сопротивлениями, а также с необходимостью учета структуры, пористости и влажности образцов (Якубовский, 1980). В общем случае, ошибки измерения электрической проводимости можно подразделить на два типа: случайные и систематические. *Случайные ошибки* представляют собой флуктуации в измерениях, определяемые достоверным расстоянием между электродами. В частности, при геофизических работах земные (теллурические) шумы и ограниченная точность оборудования являются главными источниками случайных ошибок (Basokur, 1999). Для исключения этих ошибок измерения повторяют несколько раз, и вычисляется величина флуктуации, например стандартное отклонение с помощью статистического анализа, которая используется для определения относительной ошибки. Каждому измерению приписывается весовой коэффициент, обратно пропорциональный стандартному отклонению, что позволяет учесть случайные шумы в интерпретации измеренных данных. *Систематические ошибки* могут быть обусловлены неправильной калибровкой измерительной системы, неточным расположением электродов, плохим контактом между электродами и измеряемой породой, неправильными выбором и подсоединением соединительных проводов и ошибкой в считывании показаний оператором (Basokur, 1999). В этих случаях статистический анализ не способен помочь в установлении относительной ошибки, поскольку измерения при небольшом стандартном отклонении не будут близки к истинным значениям. По этой причине в полевых условиях, в первую очередь, необходимо исключить ошибки, связанные с токами утечки, неправильным расположением электродов и плохими контактами с измеряемым объектом (Basokur, 1999). Более того, электрическая проводимость одних и тех же выходов пород при геофизических измерениях может существенно изменяться с изменением влажности почвы, уровня грунтовых вод, температуры и концентрации ионов в воде (Rein et al., 2004).

При исследовании электрической проводимости шунгитовых пород, как нам представляется, можно выделить три основных уровня, в основе которых лежат:

1. *Кажущаяся проводимость выходов шунгитовых пород, определяемая:*

- геологической структурой месторождения и конкретного выхода;
- макротекстурой и блочностью пород;
- влажностью (концентрацией ионов) по поверхности и в объеме залежи пород;
- температурой;
- собственной проводимостью пород.

2. *Собственная проводимость пород, определяемая:*

- микротекстурой породы, характеризуемой взаимным распределением непроводящих минеральных фаз и шунгитового углерода;

- влажностью (концентрацией ионов) по поверхности и в объеме измеряемого образца;

- температурой;

- собственной проводимостью углерода.

3. *Собственная проводимость шунгитового углерода, определяемая:*

- концентрацией свободных носителей заряда, обусловленной структурой углерода, размерами областей когерентного рассеяния, расстоянием между графеновыми слоями, их дефектностью;

- влажностью (концентрацией ионов) по поверхности и в объеме углерода;

- температурой.

Таким образом, задачей данной работы является определение корреляционных зависимостей второго уровня. Для исследования были отобраны ориентированные монолитные образцы из различающихся по текстурно-структурным признакам выходов шунгитовых пород Максовской залежи, для которых предварительно были проведены геофизические измерения кажущейся электрической проводимости. Измерение электрической проводимости в лабораторных условиях осуществлялось с помощью прямолинейной симметричной установки АМNB с расстоянием между приемными электродами $r_{MN} = 1/3r_{AB} = 0,01$ м. Измерения проводились при постоянном значении напряжения $U_{нод} = 10V$, определяющем небольшие токи, исключающие возможность нагрева образца, который приводит к искажению результата измерений. Для определения экспериментальной ошибки измерения электрической проводимости были проведены статистические измерения для образцов с различными текстурно-структурными особенностями. Для каждого измеряемого участка было получено не менее 30 значений удельного сопротивления, рассчитано стандартное отклонение и определена погрешность измерения. Установлено, что погрешность измерения составляет 2% для полированного образца, имеющего однородную морфоструктуру и содержание углерода 37%. При наличии текстурно-структурных неоднородностей ошибка возрастает до 11%, что вызвано преобладающим влиянием неоднородности образца. Ошибка возрастает еще в большей степени при измерениях на поверхности шунгитовых пород, не подвергнутой полировке, однако в нашем случае не превышает 25%.

Изучение зависимости электрической проводимости от влагонасыщения образца в лабораторных условиях осуществлялось путем выдержки образца в атмосфере со 100% влажностью (эксикатор, заполненный на 1/3 дистиллированной водой). Контрольные измерения веса образца и его электрической проводимости проводились через сутки, двое суток, а также через неделю для каждого из образцов. Конечный этап насыщения осуществлялся путем полного погружения образца в воду и выдержки в течение недели. Тонкие морфоструктурные особенности породы исследовались с помощью сканирующей (РЭМ-200) и просвечивающей (ЭМ-125) электронной микроскопии на шлифах, подвергнутых ионному травлению.

Результаты и обсуждение

Исследование исходных образцов позволило установить изменение электрической проводимости на различных участках и по различным направлениям в определенных пределах, характерных для каждого образца (см. табл.). Для первого образца шунгитовой породы проводимость изменяется от 265 до 665 См/м при изменении направления измерения на первом участке, от 525 до 1030 См/м – на втором и от 350 до 1050 См/м – на третьем. Для второго отобранного образца при изменении направления измерения проводимость изменяется от 510 до 1665 См/м на первом, от 1111 до 1430 См/м – на втором и от 1430 до 3570 См/м – на третьем участке, соответственно.

При этом минимальные значения связаны с микробрекчированностью породы, а максимальные обусловлены микрораспределением углерода и его собственной проводимостью. Изменение электрической проводимости количественно отражает текстурно-структурную анизотропию образцов и может быть использовано для ее характеристики путем введения «коэффициента анизотропии проводимости» для шунгитовых пород, равного отношению максимальной проводимости к минимальной. Для изучаемых образцов он составляет соответственно 4,0 и 7,0 и непосредственно отражает их текстурно-структурное строение.

Результаты зависимости электропроводящих свойств шунгитовых пород от контролируемого увлажнения представлены на рис. 1. Установлено, что для каждого образца можно условно выделить три типа областей (А, Б и В), для которых изменение проводимости существенно различается при увлажнении. Микроскопические исследования позволили выявить, что эти различия связаны с текстурно-структурными особенностями измеряемых областей. Первый тип областей имеет небольшую исходную проводимость, которая существенно возрастает при увлажнении (рис. 1, Б), что определяется макроскопически видимой текстурно-структурной неоднородностью и наличием протяженных трещинок и непроводящих минеральных прожилков (рис. 2, А). Для второго типа областей характерна увеличенная исходная проводимость, которая в меньшей степени изменяется при увлажнении образцов (рис. 1). Для данных участков наблюдается наличие чередующихся ориентированных прожилков (каналов) шунгитового углерода, обеспечивающих хорошую исходную проводимость, и минеральных прожилков длиной

до 5 мм, обеспечивающих основной прирост проводимости при увлажнении (рис. 2, Б). Изменения проводимости для третьего типа областей (рис. 2, В) не выходят за пределы экспериментальной ошибки и обусловлены однородным распределением углерода и наличием микропрожилков минеральных компонент (длиной менее 1 мм), не влияющих существенно на проводимость породы. Отметим, что для некоторых участков (рис. 1, Б, точки 10–14) проводимость увеличивается при выдержке образца во влажной атмосфере, но уменьшается после недельной выдержки в воде, что может быть связано с уменьшением локальной концентрации ионов вследствие неравномерного растворения и вымывания минеральных компонент из объема шунгитовой породы.

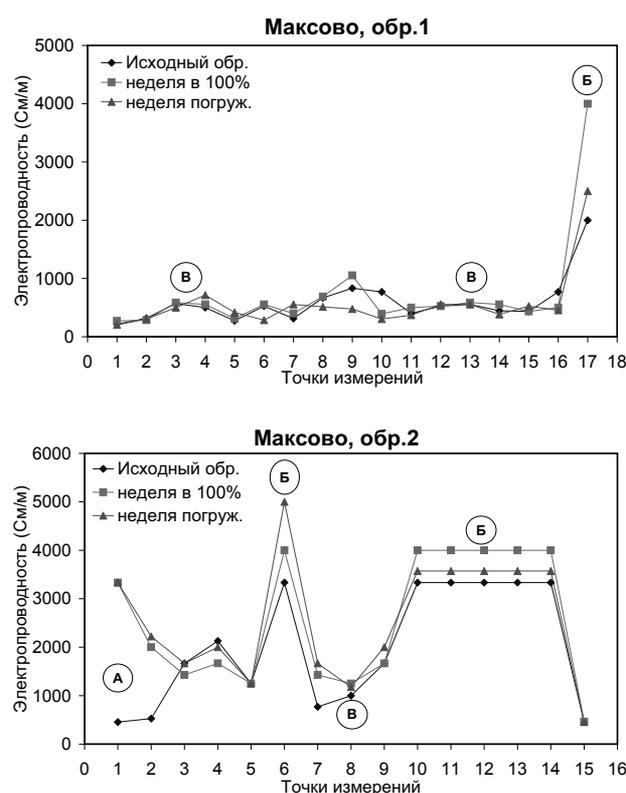
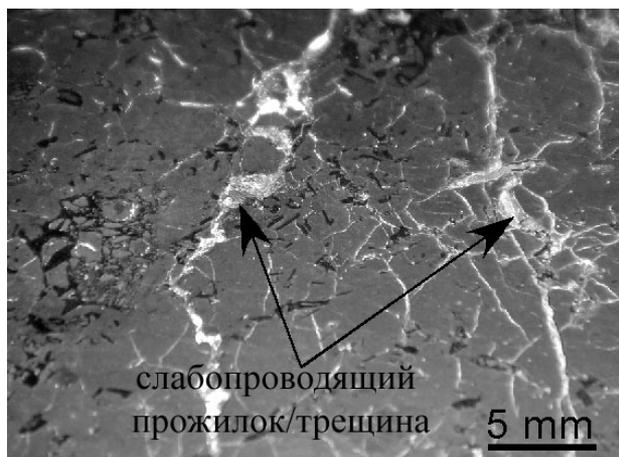


Рис. 1. Зависимость электрической проводимости шунгитовых пород от контролируемого влагонасыщения

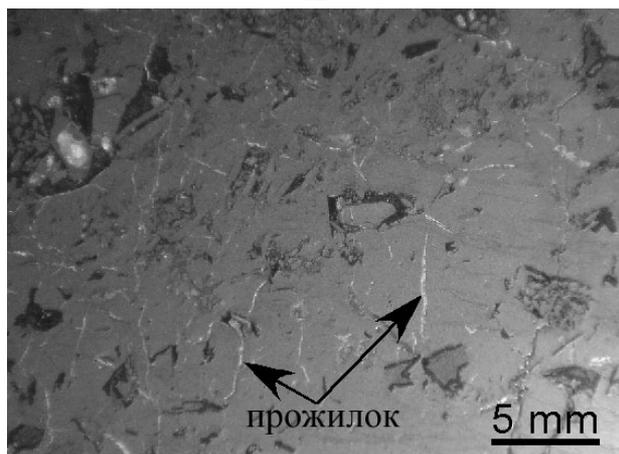
Участки шунгитовых пород А, Б и В по-разному изменяют свою электрическую проводимость. Для большей читаемости графиков опущены промежуточные значения (сутки и двое суток)

Электрическая проводимость на различных участках и по различным направлениям для исходных шунгитовых пород

№ образца	№ участка	С%	Электрическая проводимость – E (См/м)					
			Азимут измерения			E _{max}	E _{min}	ε = E _{max} /E _{min}
			0°	45°	90°			
1	1	32	665	295	265	1050	265	4,0
	2		555	525	1030			
	3		770	1050	350			
2	1	37	1665	510	1250	3570	510	7,0
	2		1250	1110	1430			
	3		3570	2500	1430			



А



В

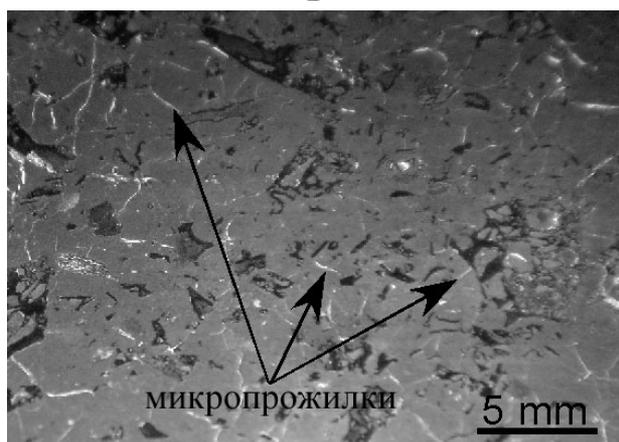
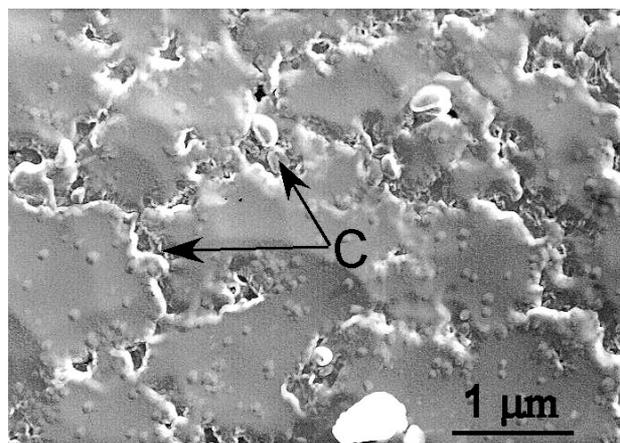
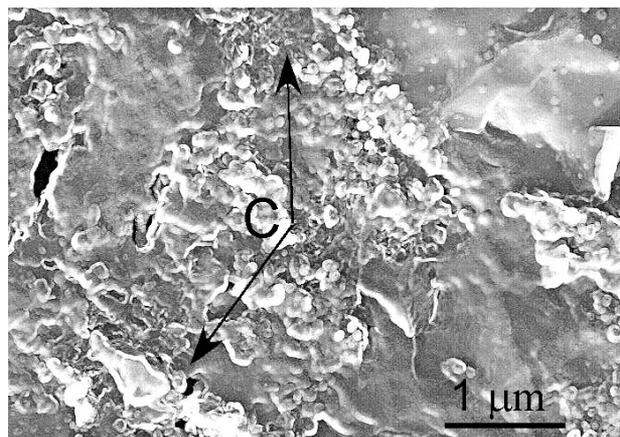


Рис. 2. Микрофотографии трех типов областей (А, Б и В, соответствующих рис. 1), для которых изменение проводимости существенно различается при увлажнении

Электронно-микроскопическое исследование поверхности шунгитовых пород, подвергнутых ионному травлению, выявляет два вида распределения углерода в объеме породы: в виде цепочек по граням кристаллов (рис. 3, а) и в виде прожилков (проводящих каналов) среди скопления кристаллов минеральной фазы (рис. 3, б). Первый тип распределения углерода не вызывает анизотропии электрической про-



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки шунгитовых пород, демонстрирующие различное распределение углерода и минеральных компонент:

а – углерод распределяется по граням кристаллов; б – углерод образует прожилок среди скопления кристаллов

водимости образца, в то время как для второго типа может быть характерна существенная анизотропия при наличии преимущественной ориентации проводящих каналов углерода.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены следующие выводы:

- При электрофизических (лабораторных) измерениях электрическая проводимость определяется микроструктурными особенностями: минимальные значения связаны с брекчированностью породы, а максимальные – соответствуют наиболее однородным областям и обусловлены распределением и проводимостью углерода.

- Контролируемое увлажнение по-разному воздействует на электрическую проводимость различных участков шунгитовых пород, в силу их структурной гетерогенности. Установлено, что для каждого образца можно условно выделить три типа областей, для которых изменение проводимости существенно различается при увлажнении, и эти различия связаны с их текстурно-структурными особенностями. Первый тип областей характеризуется наиболь-

шими изменениями проводимости и макроскопически видимыми неоднородностями. Для второго типа изменения проводимости при увлажнении менее существенны и определяются анизотропией во взаимном распределении углерода и минеральных компонент, выявляемой при электронно-микроскопическом исследовании. Изменения проводимости для третьего типа областей не выходят за пределы экспериментальной ошибки и обусловлены однородным распределением углерода.

– Углерод в объеме исследованных пород распределен как в виде цепочек по граням кристаллов, так и в виде прожилков (проводящих каналов) среди скопленных кристаллов минеральной фазы, что существенно влияет на электрические свойства породы. Первый тип распределения углерода не вызывает анизотропии электрической проводимости образца, в то время как для второго типа характерна существенная анизотропия при наличии преимущественной ориентации прожилков углерода.

ЛИТЕРАТУРА

Зайцев Г. Н. Зависимость электропроводности выходов шунгитовых пород от их структурно-текстурных особенностей // *Материалы XV молодежной науч. конф., посвящ. памяти К. О. Кратца*. СПб., 2004. С. 79–81.

Зайцев Г. Н., Ковалевский В. В., Соколов С. Я. Зависимость электропроводности от структурно-текстурных особенностей шунгитовых пород, по данным геофизических и петрофизических исследований // *Материалы II Рос. совещ. по органической минералогии*. Петрозаводск, 2005. С. 150–151.

Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // *Журн. неорг. химии*. 1994. 39 (1). С. 31–35.

Хмелевской В. К. Основной курс электроразведки. Ч. I: Электроразведка постоянным током. М., 1970. 245 с.

Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1975. 240 с.

Юшкин Н. П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // *Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры*. СПб., 1995. С. 4.

Якубовский Ю. В. Электроразведка: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. М., 1980. 384 с.

Basokur A. T. Automated 1D interpretation of resistivity soundings by simultaneous use of the direct and iterative methods // *Geophysical Prospecting*. 1999. 47. P. 149–177.

Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al. Shungites: the C-rich Rocks of Karelia, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1997. Vol. 35, N 6. P. 1363.

Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. 39 (2). P. 243–256.

Kovalevski V. V., Prikhodko A. V., Buseck P. R. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon // *Carbon*. 2005. 43 (2). P. 401–405.

Rein A., Hoffmann R., Dietrich P. Influence of natural time-dependent variations of electrical conductivity on DC resistivity measurements // *Journal of Hydrology*. 2004. 285. P. 215–232.