



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.427.34+538.956+537.622.3+537.621.3+537.226.1+537.226.3+539.25

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита

В. Ю. Бузько, С. Н. Иванин , И. Ю. Шуткин, А. И. Горячко, С. А. Удодов, А. В. Озолин

Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы являлось исследование микроструктурных, элементных и электромагнитных свойств образцов микропорошка, изготовленного из природного минерала шунгита. Обнаружено, что в исследованных образцах минерала шунгита по данным рентгеноспектрального микроанализа содержание углерода на уровне от 44 до 54 масс. %, а содержание железа не превышает 3.9 масс. %. В изготовленном микропорошке шунгита содержание железа возрастает до уровня 6.1 масс. %.

Предположительно железо в микропорошке шунгита существует в виде ферримагнитных наночастиц магнетита и пирита, образующихся при перемоле частиц шунгита в шаровых мельницах со стальным корпусом и размольной гарнитурой. Изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферримагнитных свойств по данным выполненных измерений магнитной проницаемости путем векторного анализа импеданса электрических цепей.


Микропорошок шунгита, изготовленный из шунгитового минерала, по своим электромагнитным характеристикам является эффективным радиопоглощающим наполнителем для строительных материалов для частот диапазонов сотовой связи.

Ключевые слова: шунгит, элементный состав, микроструктура, электромагнитные характеристики, строительные материалы

Источник финансирования: работа выполнена при частичной поддержке Кубанского научного фонда и Кубанского государственного технологического университета, проект № МФИ-П-20.1/9 «Разработка и исследования строительных и конструкционных материалов со специальными электромагнитными свойствами».

Для цитирования: Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В. Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 3–13. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

For citation: Buz'ko V. Yu., Ivanin S. N., Shutkin I. Yu., Goryachko A. I., Udodov S. A., Ozolin A. V. Atomic composition, microstructure, and electromagnetic properties of shungite micropowder. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 3–13. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

 Иванин Сергей Николаевич, e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

© Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В., 2023



1. Введение

Шунгит является уникальным природным углеродсодержащим минералом с гибридной микроструктурой, подтвержденные запасы которого на уровне 38–40 миллионов тонн расположены в Карелии [1–3]. Полные запасы шунгитовых пород в Карелии оцениваются в несколько миллиардов тонн [4, 5]. Известно, что минеральный состав шунгитсодержащих пород образован наноструктурированным шунгитовым углеродом, кварцем, силикатами (серицит, хлорит, полевые шпаты), карбонатами (сидерит и доломит) и сульфидами (пирит, пиритин, сфалерит и халькопирит) [1–7]. При этом основными химическими компонентами шунгитовых горных пород является шунгитовый углерод с содержанием от 15 до 50 % [1, 3, 7], кремнезем в форме кварца разных модификаций с содержанием от 25 до 75 % [1, 2] и пирит с содержанием от 2 до 5.8 % [8–11].

Шунгитовые породы являются природными микрогетерогенными композиционными материалами с различными наноструктурированными формами углерода. Считается, что шунгитовый углерод, являясь наноразмерными структурами различной природы, плотно покрывает поверхность минеральных частиц совместно-присутствующих минералов пленкой в виде чешуек [4–7, 12]. Благодаря высокому содержанию электропроводящей углеродной фазы [4–7, 12] шунгитовые материалы в виде мелких частиц или микропорошков могут быть использованы в качестве диэлектрического наполнителя для производства радиопоглощающих и радиоэкранирующих композиционных материалов [4–7, 12]. Так, например, шунгит в виде измолотых частиц и микропорошков используется в качестве диэлектрического наполнителя в радиопоглощающих строительных материалах [13–20] и радиоэкранирующих бетонных композициях [21–23].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) широко применяется в практическом материаловедении для исследования широкого круга гетерогенных материалов: металлических, композиционных, строительных, геологических. Это связано с высоким качеством получаемых изображений микроструктуры и относительной простотой приготовления объектов для микроскопических исследований без длительной пробоподготовки [24]. В случае природных минералов и горных пород метод РЭМ в сочетании с микронзондовым анализом обладает значительными возможностями для исследования струк-

турных особенностей микростроения и фазовой микронеоднородности минералов и минерального сырья [25].

В электронной микроскопии горных пород и сырья строительных материалов наиболее часто для получения изображения частиц используют сигнал так называемых «вторичных электронов», т. е. электронов атомов, испускаемых из образца в результате неупругого рассеяния (*secondary electron image* – SEI) [25, 26]. Вторичные электроны – являются электронами с низкой энергией, меньшей 50 эВ, поскольку они преимущественно образуются только в ультратонком поверхностном слое материала до 10 нм [28]. Известно, что вторичные электроны позволяют получать максимальное, в сравнении с другими сигналами, разрешение (< 10 нм), чем в случае с анализом сигнала отраженных электронов [26].

Для получения информации о поверхностном распределении фаз в исследуемых образцах в методе РЭМ используют специальный режим регистрации сигнала отраженными электронами (*backscattered electron image* – BEI) [25, 26]. В этом режиме, который имеет названия «BSE», «COMPO», «BSD» в зависимости от производителя электронного микроскопа, контраст изображения формируется отраженными электронами за счет разницы средних атомных масс компонентов образца в исследуемых областях или фазах [25, 26]. Эмиссия отраженных электронов сильно зависит от атомного номера и соответственно атомной массы химических элементов. Причем, чем больше величина средней атомной массы исследуемого участка образца, тем большее число электронов при воздействии зондирующего пучка на образец отражается от этих атомов на меньшей глубине в образце. Соответственно, участки образца с меньшими средними атомными массами выглядят гораздо темнее на фотографии микроструктуры. Режим электронной микроскопии в отраженных электронах в последние годы широко применяется в материаловедении строительных материалов и сырья [27, 28].

В ряде работ [5, 6, 12, 16] порошки шунгита, используемые в качестве радиопоглощающего наполнителя для строительных и конструкционных материалов, рассматривают как чисто диэлектрические радиопоглощающие наполнители с электропроводящими углеродными частицами. Тем не менее возникают определенные сомнения в правильности такого предположения, поскольку известно, что в шунгитовых по-

родах присутствует железо в виде частиц минералов пирита, магнетита, сидерита и гидроксидов железа [2, 3, 5, 9–11]. Как минимум, из этих форм железа природный магнетит является ярко выраженным ферромагнитным материалом [29, 30], а природный пирит обладает смесью как слабых ферромагнитных, так и парамагнитных свойств [31, 32].

Целью работы являлось исследование микроструктурных, элементных и электромагнитных свойств образцов микропорошка, изготовленного из природного минерала шунгита. Такой порошок может применяться в качестве высокопроницаемого диэлектрического наполнителя для создания экологичных строительных радиопоглощающих материалов, поэтому вопрос комплексного исследования его свойств является актуальным.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исследуемые образцы шунгита

Образцы шунгитового минерала (производство РФ), представляющие собой частицы размером от 2 до 12 мм из шунгитовой породы Зажогинского месторождения, были приобретены коммерческим способом в различное время в разных партиях (табл. 1).

Нами был изготовлен образец микропорошка шунгита из частиц минерала образца № 2, поскольку он показал наименьшее содержание углерода, что важно для прочности бетонных композиций на его основе. Микропорошок шунгита получали путем механического истирания частиц шунгита в шаровой мельнице МШЛ-1 с барабаном и размольными шарами из немагнитной нержавеющей стали AISI SS304 в течение 4 часов и просеиванием полученного порошка через сито с размером ячеек 100 мкм. Такой способ приготовления микропорошка шунгита позволил промоделировать загрязнения порошка соединениями железа, неизбежно появляющимися при истирании частиц шунгита в шаровой мельнице с наиболее распространенными сталь-

ными барабаном и стальной/чугунной размолочной гарнитурой.

2.2. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ

Микроструктуру образцов шунгита исследовали с помощью растрового электронного микроскопа «EVO HD15» (производство фирмы ZEISS) в режимах как вторичных электронов (SEI), так и отраженных электронов (BSD). Режим BSD выбран потому, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и имеет хороший фазовый контраст. Качественный элементный анализ и построение карт распределения химических элементов проводили с использованием энергодисперсионной приставки микроанализа «INCA X-Max» (производство фирмы Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу. Образцы для измерений размещались на углеродном скотче на специальных дюралевых держателях. Измерения элементного состава для каждого образца проводились трехкратно в различных зонах, и результаты статистически усреднялись.

2.3. ВАЦ измерения

Для определения электромагнитных свойств изготовленного микропорошка шунгита были измерены характеристики потерь при отражении на основе его композита с парафином при массовой доле наполнителя 50 % в коаксиальной ячейке «10-cm HP-11566A coaxial cell» с размерами тороида 7.0×3.05 мм с использованием двухпортового векторного анализатора цепей «KC901V Deerace» в диапазоне частот от 15 МГц до 7.0 ГГц.

Согласно теории линий электропередачи постоянная затухания электромагнитной волны в материале определяется следующим образом [33]:

$$\gamma = j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\epsilon\mu}, \quad (1)$$

где f – частота электромагнитной волны, c – скорость света, ϵ и μ – комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемости материала.

Таким образом, чем большая величина $(\epsilon\mu)$, тем более эффективно поглощается электромагнитная волна в данном материале при частоте f .

Для случая идеального четвертьволнового электромагнитного поглотителя связь между частотой максимального радиопоглощения f_m и его электромагнитными характеристиками определяется следующей формулой [34]:

Таблица 1. Исследованные образцы шунгита

| Образец | Описание | Размер частиц | Изготовитель |
|---------|------------------|---------------|--------------------------|
| № 1 | частицы минерала | 5–12 мм | ООО «ШУГТЕ» |
| № 2 | частицы минерала | 2–5 мм | ООО НПК Карбон-Шунгит |
| № 3 | микропорошок | <100 мкм | Собственное изготовление |

$$f_m = \frac{c}{4d_m} \frac{1}{\sqrt{\epsilon' \mu'}} \left(1 + \frac{1}{8} \tan^2 r_\mu \right), \quad (2)$$

где d_m – толщина поглощающего слоя, c – скорость света, ϵ' и μ' – действительные части диэлектрической и магнитной проницаемости материала, $\tan r_\mu$ – тангенс угла магнитных потерь.

Принимая, что шунгит не является выраженным магнитным материалом и для его композита с парафином $\tan r_\mu \approx 0$, можно получить упрощенную формулу для связи между частотой пика максимального радиопоглощения f_m материала и его электромагнитными характеристиками [34]:

$$\sqrt{\epsilon \mu} = (4f_m d_m / nc), \quad (3)$$

где $n = (1, 3, 5...)$ для случаев резонансного отражения электромагнитных волн.

Расчет магнитной проницаемости образца композита из изготовленного порошка шунгита с парафином проводился из экспериментального измерения S -параметра S_{21} с помощью двухпортового векторного анализатора цепей путем расчета соответствующего импеданса электрической цепи Z [35–37] при учете, что с используемой оснасткой $Z_0 = 50$ Ом:

$$Z = Z_0 \frac{2(1 - S_{21})}{S_{21}}. \quad (4)$$

Считается, что подход расчета импеданса электрической цепи из параметра передачи S_{21} по сравнению с расчетом его из параметра S_{11} позволяет получать более точные значения магнитной проницаемости образцов из импеданса цепи в широком частотном диапазоне от 1 МГц до 6.5 ГГц [36, 37].

С использованием полученной частотной зависимости импеданса цепи Z производился расчет магнитной проницаемости образца μ по следующей формуле [36, 37]:

$$\mu = \mu' - j\mu'' = 1 + \frac{Z - Z_{air}}{jhf\mu_0 \ln(r_2 / r_1)}, \quad (5)$$

где Z и Z_{air} – значения комплексного импеданса цепи с используемой коаксиальной ячейкой в присутствии и отсутствии исследуемого тороидального образца, h – высота тороидального образца, f – частота электромагнитного излучения, μ_0 – магнитная проницаемость свободного пространства, r_2 и r_1 – внешний и внутренний радиусы тороидального образца.

3. Обсуждение результатов

Микроструктура поверхности исследованного минерала шунгита представлена на рис. 1. Было обнаружено, что в исследованных образцах шунгитового минерала имеется наноструктурированная фаза со средним размером наночастиц 85 ± 30 нм. При этом, согласно данным электронной микроскопии, такие наночастицы группируются в субмикроразмерные агрегаты, которые заполняют поры, изломы и краевые участки микрочастиц образующих минералов. Таким образом, изображения поверхности шунгита, полученные во вторичных электронах, дают информацию о наличии в исследованном материале выраженных микронеоднородностей, крупных пор и рельефа поверхности.

Для исследований микрогетерогенного состояния образца шунгита № 1 был выбран режим отраженных электронов BSD в связи с тем, что в этом случае изображение отражает реальный

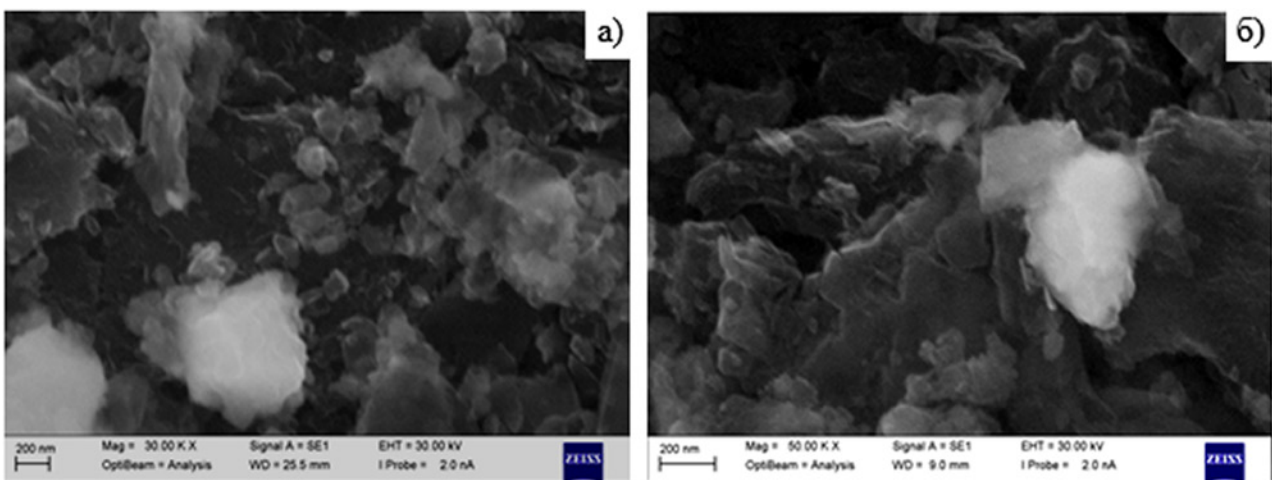


Рис. 1. Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита: а – обр. №1; б – обр. №2

фазовый состав образца и, в отличие от режима вторичных электронов SEI, дает возможность получить изображение с высоким фазовым контрастом. Обратное отраженные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «BSD» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние неровностей рельефа на растровое изображение. Таким образом, суммарный сигнал зависит преимущественно от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области образца.

Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита в режиме отраженных электронов приведены на рис. 2. Согласно данным рис. 2 на этих фотографиях фазы на основе элементов с небольшой атомной массой (C, O, Al, Si) – это темные области, а фазы на основе элементов с большой атомной массой (Fe, S) соответствуют светлым областям.

Можно видеть, что сульфид железа (в виде пирита FeS_2) в образце № 1 представлен частицами размерами около 200–300 нм, тогда как в образце № 2 сульфид железа представлен частицами меньших размеров от 100 до 220 нм. Таким образом, микроскопические изображения поверхности шунгита, полученные в отраженных электронах, дают информацию о наличии в материале выраженной гетерогенной микроструктуры.

Рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ (ЭДА) позволяет определить относительные концентрации химических элементов в образцах шунгита и отразить распре-

деление химических элементов на поверхности исследованных образцов (рис. 3).

Согласно данным рис. 3, наблюдается явная микрогетерогенность фаз на поверхности исследованного минерала шунгита, также можно видеть ассоциацию железа и серы с образованием микрокристаллов пирита. Тем не менее, часть атомов серы не имеет прямой связи с расположением атомов железа, и, вероятнее всего, относится к микрофазе частиц гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Элементный состав исследованных образцов шунгита и его приготовленного микропорошка по данным ЭДА представлен в табл. 2.

Полученные результаты по элементному составу шунгита хорошо коррелируют с экспериментальными данными другими ранее выполненными работ [1, 2, 5–11]. Обнаружено, что в исследованных образцах минерала шунгита содержание железа относительно низкое и не превышает 3.8 масс. %. Считается [1–3, 5–11], что железо в шунгитовых породах присутствует в виде пирита, магнетита, сидерита и гидроксидов железа. Исходя из полученных нами элементных соотношений и данных ранних работ [1–3, 5–11], можно сделать вывод, что в исследованных образцах минерала шунгита железо находится частично в виде дисульфида железа FeS_2 (пирит), как основной железосодержащий минерал в шунгитах согласно [9–11], так и в виде оксидов железа Fe_2O_3 (гематит) и Fe_3O_4 (магнетит).

Согласно данным табл. 2, перемол в шаровой мельнице образца минерала шунгита № 2 до образца № 3 приводит к увеличению доли элементного железа в нем на 60 %. Повышенное элементное содержание железа в изготовленном по-

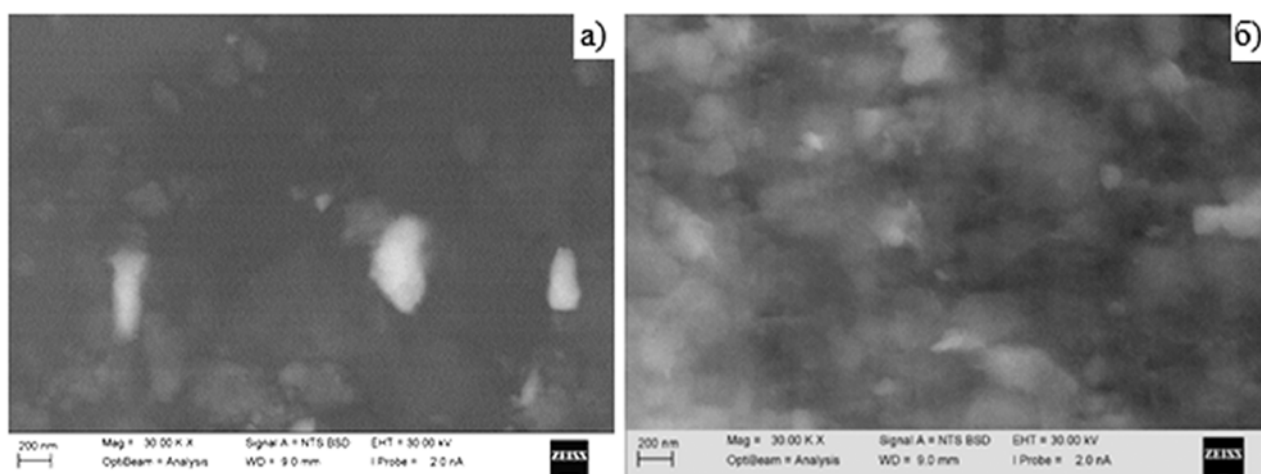


Рис. 2. Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита в режиме отраженных электронов: а – обр. № 1; б – обр. № 2

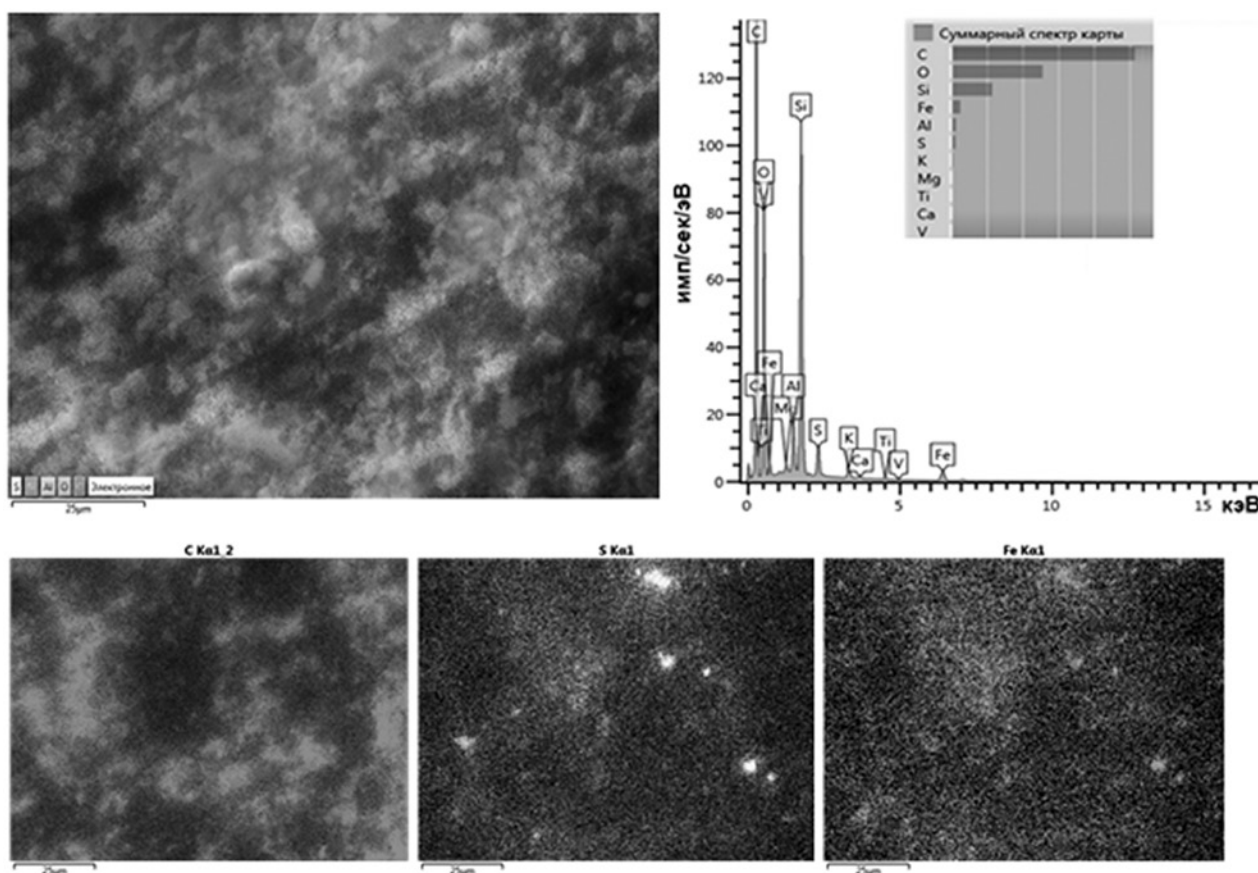


Рис. 3. Распределение химических элементов на поверхности минерала шунгита № 1 и соответствующий спектр ЭДА

Таблица 2. Элементный состав исследованных образцов шунгита

| Элемент | № 1(масс. %) | № 1 (ат. %) | № 2 (масс. %) | № 2 (ат. %) | № 3 (масс. %) | № 3 (ат. %) |
|---------|--------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| C | 50.91±0.19 | 63.77±0.24 | 44.11±1.22 | 57.01±1.58 | 32.34±3.78 | 43.80±5.12 |
| O | 27.72±0.12 | 26.07±0.11 | 31.79±0.88 | 30.85±0.85 | 43.24±2.91 | 43.97±2.96 |
| Mg | 0.36±0.03 | 0.22±0.02 | 0.20±0.09 | 0.13±0.06 | 0.14±0.10 | 0.09±0.06 |
| Al | 2.36±0.06 | 1.32±0.03 | 1.74±0.12 | 1.00±0.07 | 1.46±0.41 | 0.88±0.25 |
| Si | 11.59±0.12 | 6.21±0.06 | 16.57±0.45 | 9.16±0.25 | 14.89±1.09 | 8.62±0.63 |
| S | 1.77±0.07 | 0.83±0.03 | 0.98±0.12 | 0.47±0.06 | 1.05±0.22 | 0.53±0.11 |
| K | 1.07±0.05 | 0.41±0.02 | 0.82±0.14 | 0.33±0.06 | 0.80±0.15 | 0.33±0.06 |
| Ca | 0.25±0.03 | 0.09±0.01 | – | – | – | – |
| Ti | 0.22±0.03 | 0.07±0.01 | – | – | – | – |
| V | 0.04±0.02 | 0.01±0.01 | – | – | – | – |
| Fe | 3.68±0.11 | 0.99±0.01 | 3.80±0.22 | 1.06±0.18 | 6.08±1.53 | 1.77±0.45 |
| Ni | 0.04±0.02 | 0.01±0.01 | – | – | – | – |

рошке шунгита связано с технологическими особенностями получения микропорошков шунгита путем перемола кусков шунгитсодержащей породы в шаровой мельнице с размолочной гарнитурой из стали. При этом, по-видимому, из-за процесса механохимического окисления сульфида железа до сульфат-ионов и элементного углерода до карбонат-ионов систематически снижа-

ются доли углерода, алюминия, магния, кремния, калия. Значительное уменьшение доли углерода в образце №3 можно также связать с образованием ультравысокодисперсного углерода при перемолке, который интенсивно теряется при операциях просеивания перемолотого микропорошка шунгита.

Для исследований микрогетерогенного состояния изготовленного порошка шунгита

(рис. 4) также был выбран режим отраженных электронов BSD в связи с тем, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и, в отличие от режима вторичных электронов SEI, дает возможность получить изображение с высоким фазовым контрастом.

Наблюдение приготовленного микропорошка шунгита в режиме BSD показало его выраженную микронеоднородность. Видно, что распределение фаз углерода и кислорода неравномерно, и эти участки наиболее темные. Кроме того, характерно образование при механическом измельчении шунгита многочисленных разломов и краевых сколов микрочастиц. В ходе перемолла шунгита создаются множественные точечные области с пониженным содержанием углерода (рис. 4 BSD – светлые области). Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным электронной микроскопии и ЭДА имеется достаточ-

но значительная микрогетерогенность в распределении химических элементов на поверхности частиц исследованного образца порошка шунгита. Эти результаты подтверждают, что минерал шунгит является природным микрогетерогенным композиционным материалом.

Частотные спектры радиопоглощения исследованного композита на основе приготовленного микропорошка шунгита были обработаны и результаты представлены на рис. 5. Можно видеть, что при возрастании толщины образца наблюдается систематический сдвиг резонансного пика радиопоглощения в область низких частот.

Также видно, что максимальные потери при отражении в диапазоне частот от 2 до 6.2 ГГц для исследованного композита парафин-шунгит (50 масс. %) составляют величину на уровне 4–4.4 дБ. Эти величины соответствуют коэффициенту отражения по мощности R на уровне

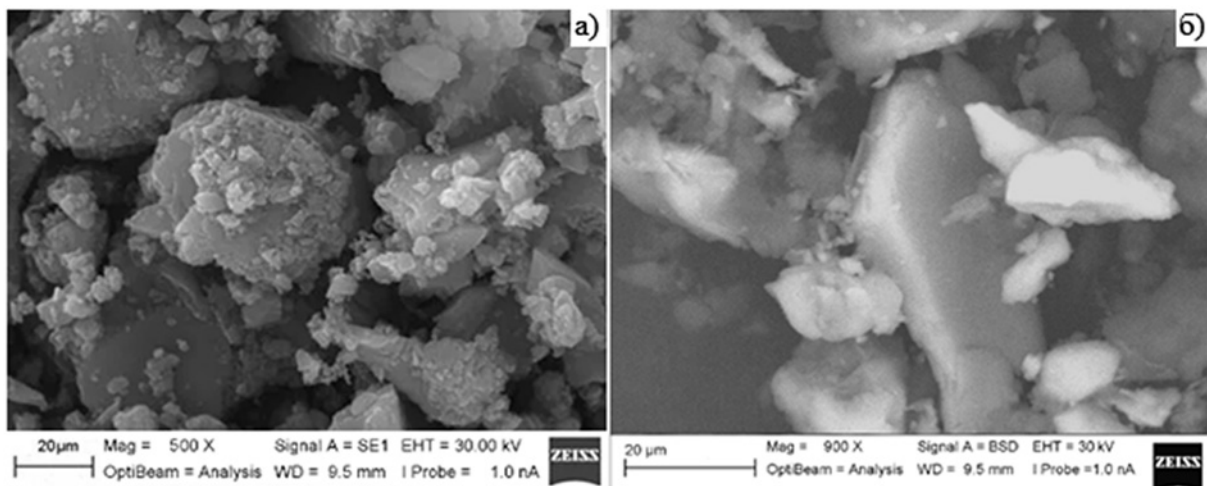


Рис. 4. Фотографии поверхности частиц приготовленного микропорошка шунгита: а – в режиме SEI; б – в режиме BSD

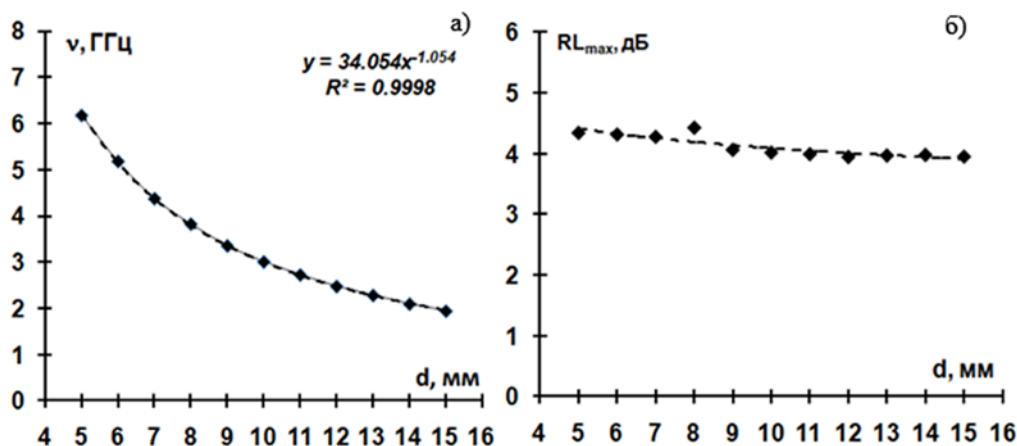


Рис. 5. Зависимость резонансной частоты (а) и пика радиопоглощения (б) для композита парафин-шунгит (50 масс. %) от толщины образца

0.4–0.36, что хорошо согласуется с результатами работ [13–16].

Частотная зависимость рассчитанной величины $\epsilon \cdot \mu$ согласно уравнению (3) для композита парафин-шунгит (50 масс. %) отображена на рис. 6.

Согласно полученным данным на рис. 6, шунгитовый микропорошок является более подходящим диэлектрическим наполнителем для бетонных строительных материалов, чем ранее исследованные диэлектрические радиопоглощающие наполнители типа золы рисовой шелухи [38] или микропорошка латуни [39]. Это связано с наблюдаемой сравнительной характеристикой радиопоглощательной способности шунгита (величина $\epsilon \cdot \mu$) по сравнению с золой рисовой шелухи и микропорошком латуни и хорошей совместимостью порошка шунгита как минерального металл-силикатного материала с бетоном по сравнению с микропорошком латуни, вступающим в коррозионные взаимодействия с цементным раствором.

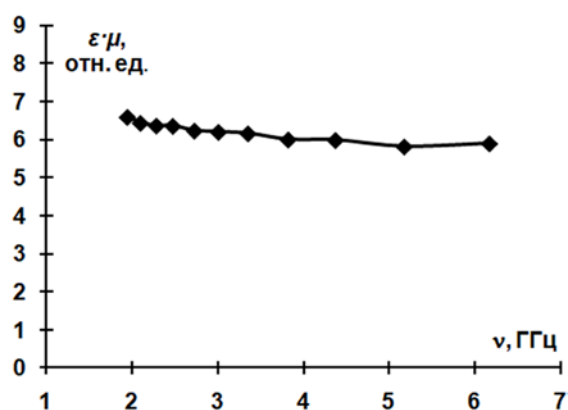


Рис. 6. Частотная зависимость рассчитанной величины $\epsilon \cdot \mu$ для композита парафин-шунгит (50 масс. %)

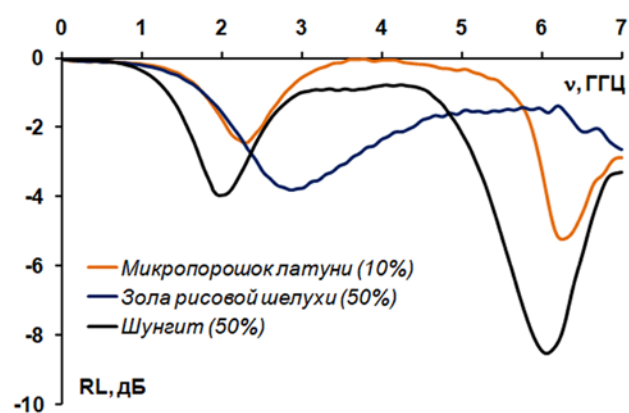


Рис. 7. Частотная зависимость потерь при отражении для композитов на основе парафина и радиопоглощающих наполнителей для бетонов при толщине образца 15 мм

Этот вывод подтверждается при сравнении эффективности радиопоглощения композитами на основе парафина с соответствующими оптимальными по количеству добавками обсуждаемых радиопоглощающих наполнителей для бетонов (рис. 7): порошка золы рисовой шелухи (50 масс. %), микропорошка латуни (10 масс. %), микропорошка шунгита (50 масс. %).

Согласно данным на рис. 7 сравнение эффективности радиопоглощения композитами на основе парафина с соответствующими добавками обсуждаемых радиопоглощающих наполнителей для бетонов показывает явно выраженную радиопоглощательную эффективность композита на основе шунгита для 4G и 5G-диапазонов сотовой связи.

Тем не менее, необходимо учитывать, что изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферромагнитных свойств $\mu \gg 1$ (рис. 8) по данным выполненных расчетов магнитной проницаемости из экспериментального измерения S -параметра S_{21} с помощью использованного двухпортового векторного анализатора цепей.

Предположительно, это связано с наличием в приготовленном микропорошке шунгита в небольшом количестве ферромагнитных наночастиц магнетита Fe_3O_4 , вероятно образующихся при атмосферном сухом перемоле частиц шунгита в шаровой мельнице со стальным корпусом и размолочной гарнитурой. Это предположение можно сделать, исходя из химических особенностей окисления нержавеющей стали при истирании абразивных металлических порошков в шаровой мельнице с барабаном и с шарами из немагнитной нержавеющей стали AISI SS304, а также

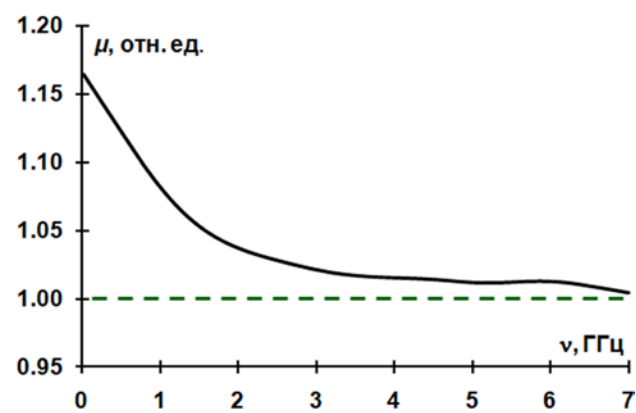


Рис. 8. Частотная зависимость рассчитанной величины магнитной проницаемости для композита парафин-шунгит (50 масс. %)

из частотного поведения рассчитанной величины высокочастотной магнитной проницаемости для композита парафин-шунгит, показывающей, что ферримагнитная примесь обладает пределом Сноэка выше 7 ГГц. Т. е. исследованный микропорошок шунгита нельзя рассматривать как чисто диэлектрический радиопоглощающий наполнитель с электропроводящими углеродными частицами, как это принято в некоторых работах [5, 6, 12, 16, 40]. Этот вывод согласуется с выводом работы [41] в которой указано, что для частотных характеристик коэффициентов отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) от поверхности композитов шунгит-цемент наблюдается резонансный эффект на частоте 8.5 ГГц, который может быть объяснен содержанием металлов в структуре шунгита и их влиянием на отражение ЭМИ.

4. Заключение

Таким образом, проведенное микроскопическое и энергоспектральное исследование минерала шунгита и его изготовленного микропорошка показало, что как в самом шунгите, так и его микропорошке присутствует в значительных концентрациях железа на уровне 3.8 и 6.1 масс. % соответственно. Железо в порошке шунгита, по видимому, находится в виде ферримагнитных наночастиц магнетита и пирита, что дает дополнительный вклад в рассеяние и поглощение электромагнитных волн шунгитовыми материалами. Изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферримагнитных свойств по данным выполненных измерений магнитной проницаемости путем векторного анализа импеданса электрических цепей. Этот факт необходимо учитывать при обсуждении электромагнитных свойств промышленно и самостоятельно производимых микропорошков шунгита, часто применяемых в качестве радиопоглощающих наполнителей для строительных материалов.

Вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Заверткин А. С., Щипцов В. В. Технология получения огнеупорных и формовочных материалов на основе шунгитовых пород. *Научные основы*

химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. 2008; 2. Режим доступа: <https://helion-ltd.ru/shungite-rocks-study/>

2. Заверткин А. С., Тяганова В. И., Туполев А. Г. Применение реагентов и техногенного сырья для обогащения шунгитовых пород. *Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов*. 2005. с. 71–73. Режим доступа: http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ/problem_region_ispol/problem_region_ispol.pdf

3. Садовничий Р. В., Рожкова Н. Н., Горбунова Е. В., Чертов А. Н. Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород Максовской залежи (Забогинское месторождение). *Обогащение руд*. 2016;1: 10–15. <https://doi.org/10.17580/or.2016.01.02>

4. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов. *Письма в ЖТФ*. 2000;26(15): 94–102. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21321338>

5. Golubev Y. A., Antonets I. V., Shcheglov V. I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;226: 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.033>

6. Antonets I. V., Golubev Y. A., Shcheglov V. I., Sun S. Electromagnetic shielding effectiveness of lightweight and flexible ultrathin shungite plates. *Current Applied Physics*. 2021;29: 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.06.008>

7. Голубев Е. В., Антонетц И. В. Влияние некоторых минералого-петрографических особенностей на отражение шунгитовыми породами СВЧ-излучения в диапазоне 26–39 ГГц. *Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2017;5: 43–48. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-5-43-48>

8. Fujita T., Aoki T., Ponou, J., Dodbiba G., He C., Wang K., Ning S., Chen H., Wei Y. Removal of impurities from shungite via a combination of physical and chemical treatments. *Minerals*. 2021;11(3): 245. <https://doi.org/10.3390/min11030245>

9. Ануфриева С. И., Ожогина Е. Г. Особенности минералого-аналитического изучения природных типов шунгитовых пород. *В сборнике Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья*. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2007. с. 135–145. Режим доступа: http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ2008/mineralogia_135-145.pdf

10. Рафиенко В. А. О механизме выщелачивания сульфидов из шунгитовых пород. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2007;9: 38–48.

Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9596187>

11. Рафиенко В. А., Юшина Т. И. Разработка технологии переработки шунгитовых пород с получением дисперсных шунгитовых концентратов высокого качества. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013;10: 102–110. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20434286>

12. Emelyanov S., Kuzmenko A., Rodionov V., Dobromyslov M. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. *Journal of Nano and Electronic Physics*. 2013;5(4): 40233. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44952915>

13. Лыньков Л. М., Борботько Т. В., Криштопова Е. А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *Письма в ЖТФ*. 2009;35(9): 44–48. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326869>

14. Пухир Г. А., Махмуд М. Ш., Насонова Н. В., Лыньков Л. М. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов. *Доклады БГУИР*. 2011;6(60): 94–97. Режим доступа: https://libeldoc.bsuir.by/bitstream/123456789/2005/1/Pukhir_Zashchitnyye.PDF

15. Лыньков Л. М., Махмуд М. Ш., Криштопова Е. А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: Фундаментальные науки*. 2012;4: 103–108. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23480159>

16. Криштопова Е. А., Махмуд М. Ш., Лыньков Л. М. Поглотители электромагнитного излучения на основе смесей порошкообразных наполнителей. *Доклады БГУИР*. 2012;1(63): 17–21. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29778573>

17. Мухаметрахимов Р. Х., Шафигуллин Р. И., Куприянов В. Н. Разработка радиозащитных шунгитосодержащих гипсоволокнистых облицовочных листов. *Известия КГАСУ*. 2017;3(41): 224–231. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30040186>

18. Galautdinov A., Mukhametrakhimov R., Kupriyanov V. Gypsum-fiber radioprotective facing materials. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021; 372–381. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80103-8_40

19. Abdimuratov Zh. S., Manbetova Zh. D., Imankul M. N., Chezhimbayeva K. S., Davronbekov D. A. Absorbers of electromagnetic radiation based on shungite species. *Series of Geology and Technical Sciences*. 2021;445(1): 6–12. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170x.1>

20. Мосин О. В., Игнатов И. Применение природного фуллеренсодержащего минерала шунгита в строительстве и строительных технологиях. *Нанотехнологии в строительстве*. 2012;6: 22–34. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18268370>

21. Подольский В. П., Волков В. В., Кукина О. Б., Андреев А. В. Обоснование возможности применения шунгита в качестве эффективного радиопоглощающего материала. *Научный журнал строительства и архитектуры*. 2022;1(65): 69–75. <https://doi.org/10.36622/VSTU.2022.65.1.006>

22. Лукутцова Н. П., Пыкин А. А., Карпиков Е. Г. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой. *Строительные материалы*. 2011;9: 66–67. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17247606>

23. Белоусова Е. С., Махмуд М. М., Лыньков Л. М., Насонова Н. В. Радиоэкранирующие свойства бетонов на основе шунгитосодержащих наноматериалов. *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. 2013;5(2): 56–67. Режим доступа: http://www.nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-2-2013/56-67.pdf

24. Эгертон Р. Ф. *Физические принципы электронной микроскопии*. М.: Техносфера; 2010. 303.

25. Рид С. Дж. Б. *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера; 2008. 232 с.

26. Власов А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. *Электронная микроскопия: учеб. пособие*. М: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана; 2011. 168 с.

27. Igarashi S., Kawamura M., Watanabe A. Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. *Cement and Concrete Composites*. 2004;26(8): 977–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.031>

28. Hu C., Ma H. Statistical analysis of backscattered electron image of hydrated cement paste. *Advances in Cement Research*. 2016;28(7): 469–474. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00002>

29. Mashuri X., Lestari W., Triwikantoro X., Darminto X. Preparation and microwave absorbing properties in the X-band of natural ferrites from iron sands by high energy milling. *Materials Research Express*. 2018;5(1): 014003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa68b4>

30. Guan B., Ding D., Wang L., Wu J., Xiong R. The electromagnetic wave absorbing properties of cement-based composites using natural magnetite powders as absorber. *Materials Research Express*. 2017;4(5): 056103. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7025>

31. Wu X., Xie X., Cao Y. Self-magnetization of pyrite and its application in flotation. *Transactions of*

Nonferrous Metals Society of China. 2016;26(12): 3238–3244. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(16\)64456-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(16)64456-4)

32. Waters K. E., Rowson N. A., Greenwood R. W., Williams A. J. The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite. *Minerals Engineering*. 2008;21(9): 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.008>

33. Yuping D., Hongtao G. *Microwave absorbing materials*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2017. 387 p.

34. Liu L, Duan Y, Guo J. Influence of particle size on the electromagnetic and microwave absorption properties of FeSi/paraffin composites. *Physica B*. 2011;406(11): 2261–2265. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.045>

35. Dosoudil R., Ušák E., Olah V. Computer controlled system for complex permeability measurement in the frequency range of 5 Hz – 1 GHz. *Journal of Electrical Engineering*. 2006;57(8/S): 105–109.

36. Dosoudil R., Ušák E., Olah V. Automated measurement of complex permeability and permittivity at high frequencies. *Journal of Electrical Engineering*. 2010;61(7/S): 111–114.

37. Dosoudil R. Determination of permeability from impedance measurement using vector network analyzer. *Journal of Electrical Engineering*. 2012;63(7s): 97–101.

38. Buz'ko V., Shamray I., Goryachko A., Udodov S., Abashin A. Electromagnetic characteristics of biosilica from rice husk. *E3S Web of Conferences*. 2021;263: 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301013>

39. Бузько В. Ю., Удодов С. А., Литвинов А. Е., Иванин С. Н., Горячко А. И., Чариков Г. Ю. Свойства радиопоглощающих композитов бетон-микропорошки латуни. *Научные труды Кубанского государственного технологического университета*. 2021;5: 25–33. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=47874005>

40. Лисовский Д. Н., Махмуд М. Ш., Власова Г. А., Пулко Т. А. Поглотители электромагнитного излучения на основе огнестойких красок с порошкообразным наполнителем. *Доклады БГУИР*. 2012;4(66): 89–93. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29425911>

41. Белоусова Е. С., Лыньков Л. М., Сенють В. Т., Криштопова Е. А. Влияние термообработки порошка шунгита в вакууме на экранирование электромагнитного излучения. *Доклады БГУИР*. 2014; 8(86): 31–35. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29674388>

Информация об авторах

Бузько Владимир Юрьевич, к. х. н., директор НОЦ «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>
buzkonmr@mail.ru

Иванин Сергей Николаевич, к. х. н., м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов» Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>
ivanin18071993@mail.ru

Шуткин Иван Юрьевич, аспирант кафедры наземного транспорта и механики, Кубанский государственный технологический университет. (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9705-7801>
5206606@mail.ru

Горячко Александр Иванович, м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6480-353X>
alexandr_g_i@mail.ru

Удодов Сергей Алексеевич, к. т. н., заведующий кафедрой производства строительных конструкций и строительной механики, Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4023-9588>
udodov-tec@mail.ru

Озолин Александр Витальевич, м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0173-1716>
ozolinml@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.