

УДК 550.372+550.373

ГРАФИТ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Кулик С. Н.

(Институт геофизики НАНУ, г. Киев, Украина)

Графіт і інші мінерали, що володіють електронним типом провідності, можуть бути причиною виникнення «аномалії» провідності і визначають розподіл електропровідності в навколишньому середовищі. Графіт може служити «лубрифікантом» при тектонічному процесі або утворюється у результаті тектонічних процесів. Аномалії електропровідності часто пов'язані з пластовою зоною на Українському кристалічному щиті.

The graphite and other minerals, which possess the electronic type of conductivity can be a reason of the origin conductivity "anomaly" and define distribution of the electric conductivity in surrounding media. The graphite can serve "lubrificant" at tectonic process or it be created as a result tectonic processes. The anomalies of electric conductivity are often connected with seams zone on Ukrainian crystal shield.

Электропроводность горных пород и минералов, их слагающих, в недрах земной коры, как уже, понятно, зависит от свойств породообразующих минералов и в большой степени второстепенных, а также от степени пористости и проводимости флюидов, их связности, минерализации и т.д.

Существует несколько представлений, объясняющих природу электропроводности, как аномальных областей, так и «нормального» распределения в недрах коры и мантии.

Одна из них объясняет резкую неоднородность электрических свойств кристаллического фундамента присутствием элек-

тронопроводящих пород. К ним относится особый класс естественных образований, высокая проводимость которых обусловлена присутствием в них минералов и минеральных ассоциаций, обладающих высокой электронной проводимостью. Их наиболее распространенными представителями являются углерод- и сульфидсодержащие гнейсы и сланцы, в составе которых присутствуют графит ($\rho = 10^{-6} - 10^{-4}$ Ом·м), углистое вещество, пирит ($\rho = 10^{-4} - 10^{-1}$ Ом·м), пирротин ($\rho = 10^{-5} - 10^{-4}$ Ом·м), иногда шунгит. К породам, содержащим магнетит и обладающим низким сопротивлением (4 - 15 Ом·м), относятся серпентиниты и серпентинизированные перидотиты, прошедшие стадию метаморфизма низких давлений. Она характеризуется выделением токопроводящего магнетита или титаномагнетита по границам зерен серпентинита или секущим их трещинам.

В работе [1] рассмотрена проблема образования естественного графита и получен результат, когда давление, напряжения сдвига или деформации создают условия для графитизации при низких температурах. При высоком давлении до 1 ГПа графит должен образоваться при температурах ниже 300-500° С. При этом электропроводность увеличивается на несколько порядков, в случае, когда графит образовывался из антрацита. Графит находится на плоскостях скола, образуя связанные сети и резкое увеличение электропроводности.

Может ли графит выкристаллизовываться из флюида? В процессе метаморфизма происходит реакция между углеродсодержащей средой и водой, ведущая к образованию CO_2 и метана. Двуокись углерода приводит к образованию карбонатов. Некоторая часть первичного углеродсодержащего вещества сохраняется в виде графита, остальная часть вступает в реакцию с водой. Возможно, что присутствие графита в областях сдвигов и сколов в минерализованных породах до некоторой степени можно объяснить его выкристаллизацией из минерализованного флюида в проницаемых областях. Однако, более вероятно, что присутствием графита (остаток углеродсодержащего вещества осадочного происхождения) определяется наличие сколов и разломов, так как графит может служить смазочным материалом в плоскости сколов.

Связность примесной фазы (механической или химической) является функцией поверхностных вдоль зерен энергий обеих фаз – примесной и основной. Этот параметр существенно отличается для флюидов и графитовых пленок.

Твердая проводящая фаза (в первую очередь графит) создает также наиболее широкий спектр удельной электропроводности в стабильных в геологическом отношении регионах. Хотя и жидкий минерализованный флюид определяет электропроводность пород независимо или одновременно с графитом.

В земной коре палеозойских регионов большинство проводников совпадают с древними шовными зонами. Их электропроводность должна рассматриваться, как аномальная по отношению к окружающей среде. Хотя в некоторых ранних работах эти зоны рассматривались, как содержащие флюиды, в большинстве современных исследованиях электропроводность объясняется, как следствие графитизации переобработанных осадков, хотя многие шовные зоны не проявляются в повышенной электропроводности.

Корреляция между столкновениями континент-континент и аномалиями высокой проводимости достаточно сильная. Проводники биогенного графита до десятков километров длины остались в этих зонах, несмотря на гранулитовый или эклогитовый метаморфизм [2].

Естественный графит проявляется как рассеянный или как пласт в метаосадочных породах или в виде жил. Геологически подтверждается, что графит имеет органическое происхождение, хотя полагают, что некоторые месторождения могут иметь неорганическое происхождение.

Высокая электропроводность в коре может вызываться содержанием проводников твердой фазы, особенно графитом, как формирующих широкомасштабное всеобщее (нормальное) увеличение электропроводности под стабильными геологическими регионами. Хотя рассолы могут внести свой независимый вклад совместно с твердыми проводниками [2].

Изменение электрического сопротивления во время разрушения породы в присутствии углеродсодержащей атмосферы исследовано для кварцевого песчаника с гематитсодержащим це-

ментом [7]. Эксперимент был выполнен в устройстве с внутренним нагревом газа, находящегося под давлением с нагрузкой, обеспечивающей скорость деформации 10^{-6} - 10^{-5} /с. Образцы деформировались при температуре 350-540° С и давлении 100-150 МПа в атмосфере $\text{CO}_2 + 5\% \text{CO}$.

Эти условия соответствуют области стабильности графита. Увеличение нагрузки приводило к плавному увеличению сопротивления. Это интерпретировалось как следствие смещения цемента в результате расплющивания и уплотнения зерен кварца. Наблюдаемые небольшие, но внезапные уменьшения в нагрузке, несомненно, вызывались образованием микротрещин. Эти события сопровождалась небольшими уменьшениями сопротивления. Во время дилатации, предшествующей и сопутствующей разрушению породы, сопротивление уменьшалось более, чем на 40%. Когда же эксперименты проводились на образцах гранитов и песчаниках без гематита, то в обоих случаях изменения в сопротивлении не происходили. Образцы были исследованы при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектроскопа, который обнаружил присутствие углерода в виде пленок толщиной в сотые доли мкр (десятки нм, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-3} \text{ мкр}$) на поверхностях нарушений, и они могут определять проводимость на расстоянии нескольких сантиметров. Эти наблюдения приводят к мысли, что углерод отлагается на новых минеральных поверхностях, при этом увеличивается электропроводность породы. В течение этого процесса происходит расширение первичной сети трещин, что является следствием продолжающейся деформации. В частности, это может объяснять некоторые электромагнитные эффекты, которые предшествуют землетрясениям, могущими быть значительными в средней и нижней части коры.

В статье [5] предполагается, что твердофазные проводники (в особенности графит) являются определяющими «нормальную» электропроводность в земной коре под древними стабильными геологическими регионами, хотя рассолы также могут вносить свой вклад в электропроводность, как независимо, так и совместно с графитом. Речь не идет о зонах нарушений любого масштаба. Причем, углерод может иметь как осадочное, так и мантийное происхождение. Континентальные деформации и метаморфизм

могут перераспределять углерод. Это в особенности проявляется в позднюю стадию орогенеза, когда ретроградные флюиды, сдвигающие хрупко-пластичный переход, могут мобилизовать углерод в максимально длинных соединенных разломных зонах. Однако, флюид, выпавший в осадок из флюида, в пористости, вызванной нарушениями, не нуждается. Через 10 или 100 млн. лет после орогенеза просачивание через кору продолжается достаточно быстро в соответствии с хрупко-пластичным переходом в соответствии с полем напряжений до настоящего времени. Увеличение электропроводности с глубиной в течении протерозоя может быть вызвано, в частности увеличением богатых органикой осадков плюс доставкой углеводсодержащего материала на большие глубины с проявлением плитотектонических процессов.

Последние исследования показывают, что сульфиды в литосфере мобильны. Они могут создавать непрерывную сеть в мантии [2].

Водород и углерод перемещаются в результате субдукционных процессов [6]. Поток, проникающий в мантию, может создавать углеродную фазу в виде гальванически связанных пленок, которые обеспечивают рост проводимости.

Простым физическим экспериментом сдвига показано, что графит может образоваться в земной коре при низких температурах (450° С). Причем сдвиги происходили при давлении 1 GPa. Это приводило к тому, что удельная электропроводность возрастает на несколько порядков, когда происходит графитизация из антрацита. Графит обнаружен на плоскостях движения, которые формируют связанную сеть и удельная электропроводность повышается на несколько порядков. Может предположить, что тектонические стрессы ускоряют процесс графитизации [7].

Чтобы установить влияние напряжения на графитизацию была сделана серия экспериментов при различных условиях постоянного давления и температуры в антраците. Основная цель исследования состояла в том, чтобы понять механизмы графитизации, ее происхождение. Чтобы определить роль напряжения на образование естественного графита, антрацит (содержащий углерод) был деформирован путем элементарного сдвига при температурах до 1000° С и постоянного давления до 1 GPa. На простом

сдвиге, появление графита определялось рентгеновскими лучами и степенью повышения удельной электропроводности [7].

Во время метаморфизма происходит карбонитизация, что приводит к генерации углекислого газа и метана. Углекислый газ лидирует при образовании карбонатов. Некоторая часть исходного карбоната, содержащегося в материале, сохраняет графит; остаток поглощается в реакции с водой. Вполне вероятно, что наличие графита (остаточного карбонатсодержащего материала осадочного происхождения) предопределяло местоположение разломов. Из-за своего смазочного свойства, графит может определять положение разлома в виде сдвига, который происходит в результате напряжения [7].

Большинство зон повышенной электропроводности, различной природы, которые обнаружены на территории Украины в пределах земной коры, пространственно совпадают с областями металлогенических формаций:

Месторождения графита – Балаховское, Петровское соответствуют Кировоградской аномалии, Троицкое, Мариупольское - Приазовской аномалии электропроводности [8].

В западной части УЩ Коростенская и Черновицко-Коростенская аномалии электропроводности пространственно согласуются с Суцано-Пержанской, Овручской, Коростенской, Житомирской зонами.

В Коростенском металлогеническом районе (Коростенская аномалия) основное количество известных рудопроявлений цветных и редких металлов циркония, молибденита, графита сосредоточено в западной части.

В Восточной части УЩ Гайворон-Добровеличковская, Кировоградская и Приазовская аномалии электропроводности совпадают территориально с Криворожско-Кременчугской, Орехово-Павлоградской, Приазовской фациальными и другими зонами.

Побужская металлогенический район связан с многочисленными проявлениями графита, железа, корунда и других полезных ископаемых. Известно крупное месторождение графита в селе Завалье.

Металлогенический облик Криворожско-Кременчугской фациальной зоны характеризуется крупнейшими месторожде-

ниями железа, рудопроявлениями меди, являющимися ведущими полезными ископаемыми. В меньшей мере распространен графит.

В целом Приазовский блок (Приазовская аномалия) представляет редкометально-железорудную область [9]. Ведущими металлами там является железо, циркон, титан, молибден, алюминий, а из нерудных - графит и вермикулит. Однако Восточные районы Приазовья отличаются от Западного большим набором полезных ископаемых и месторождениями нерудного сырья: графита и вермикулита.

Одесско-Белоцерковская металлогеничная зона характеризуется как железорудный район и соответствует аномалии электропроводности в коре УЩ [9].

С породами трапповой формации на Волыни (Волынская аномалия электропроводности) связаны рудопроявления меди (Прутивское медно-никелевое рудопроявление [9]), титаномагнетита и, вероятно, алмазы.

Особенностью Подольской металлогенической зоны (часть Черновицко-Коростенской аномалии электропроводности) является комплексное проявление в ее пределах флюорита, сульфидов свинца, цинка и меди, а также отдельные рудопроявления и ореолы рассеивания киновари, золота, реальгара и других полезных ископаемых.

Выявленная в Южно-Донбасской металлогенической зоне (Донбасская аномалия электропроводности) эндогенная минерализация характеризуется многообразием состава и различными условиями формирования.

Выгорлат-Гутинская зона характеризуется оруденением ртути, висмута и теллура, залегающего в породах плиоценовой андезитовой формации, и пространственно совпадает с Карпатской аномалией электропроводности.

Полезные ископаемые Крыма представлены месторождениями экзогенной группы – железо (Керченский железорудный район, соответствующий Керченской аномалии электропроводности), алюминий, марганец и сера и эндогенной группы - гидротермальные и телетермальные руды ртути, свинца, цинка, меди.

Анализ показывает, что все аномалии электропроводности в консолидированной земной коре полностью или частично пространственно совпадают с теми или иными металлогеническими зонами или провинциями.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Johannes B. Stoll and Georg Nover Promotion of graphite formation by tectonic stress evidences from field studies and laboratory experiments // Contribution to the Workshop on Carbon and its influence on the physical properties of rocks to be held at The American Museum of Natural History 79th St and CPW, New York on 20-21 April 2001.
2. Ducea M. N., Park S. K., 2000, Enhanced mantle conductivity from sulfide minerals, southern Sierra Nevada, California: Geophysical Research Letters, v. 27, p. 2405–2408.
3. Shankland, T. J., A. G. Duba, E. A. Mathez, G. Nover, and S. Heikamp, Evidence for both Fluid and Solid Electrical Conductors in Freshly Cored KTB Rocks, Eos, Trans. AGU, 75, No. 44, Supplement, p. 676 (1994).
4. Roberts, J. J., A. G. Duba, E. A. Mathez, T. J. Shankland, and Rosamond Kinzler, "Carbon-Enhanced Electrical Conductivity During Fracture of Rocks," J. Geophys. Res., 104, 737-747, (1999).
5. Philip E. Wannamaker. Comment on "The petrologic case for a dry lower crust", by Yardley, B. W. D., and J. W. Valley, Journal of Geophysical Research, 102, 12,173-12,185, 1997.
6. Griffin W.L., Doyle B.J., Ryan C.G., Pearson N.J., O'Reilly S., Davies R., Kivi K., E. van Achterbergh, Natapov L.M., 1999. Layered mantle lithosphere in the Lac de Gras area, Slave craton: composition, structure and origin. *J. Petrology*, 40, P. 705-727.
7. Johannes B. Stoll and Georg Nover. Promotion of graphite formation by tectonic stress evidences from field studies and laboratory experiments. Contribution to the Workshop on Carbon and its influence on the physical properties of rocks to be held at The American Museum of Natural History 79th St and CPW, New York on 20-21 April 2001.

8. Гурський Д. С., Єсипчук К. Ю., Калінін В. І., Куліш Є. О., Чумак Д. М., Шумлянський В. О. Наукові редактори: Щербак М. П., Бобров О. Б. Металічні та неметалічні корисні копалини України, т. II Неметалічні корисні копалини, «Центр Європи», Київ-Львів, 2006, 552 с.
9. Гурський Д. С., Єсипчук К. Ю., Калінін В. І., Куліш Є. О., Нечаєв С. О., Третьяков В. О., Шумлянський В. О. Металічні та неметалічні корисні копалини України, Наукові редактори: Щербак М. П., Бобров О. Б. т. I Неметалічні корисні копалини, «Центр Європи», Київ-Львів, 2006, 785 с.