

ШУНГИТОВЫЙ МИНЕРАЛ И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

¹Волочко А.Т., ²Лыньков Л.М. ²Криштопова Е.А.

¹ГНУ «ФТИ НАН Беларуси», ²БГУИР

Шунгитовый минерал был открыт более двух веков назад, в 1878 г., и назван в честь поселка Шуньга на берегу Онежского озера в Карелии. Его можно отнести к природным композитам, имеющим углеродную и силикатную составляющие. Этот минерал в последнее время привлекает внимание ученых всего мира.

Порода (рис. 1) состоит из глобулярного графитоподобного углерода, с вкрапленными частицами оксида кремния (преимущественно кварца)

размером около 1 мкм, таким образом, что они образуют практически одно вещество. Остальные компоненты минерала — оксиды металлов, вода в кристаллическом состоянии и битумная органика (табл. 1) [1].

По мнению исследователей [2] в большинстве случаев элементарным фрагментом структуры шунгитового углерода является глобула с размерами порядка 100 Å. Элементы структуры могут быть окружены случайной сеткой атомов углерода и

Таблица 1

Химический состав шунгита

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O _{крист}
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	29,0	4,2

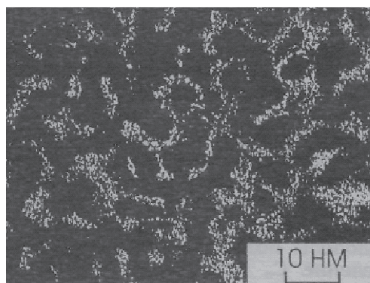
атомами примесей, они могут быть ориентированы как случайным образом, так и собираться в пачки, волокна, пакеты, слои, т.е. упорядочены настолько, что может проявляться анизотропия физических свойств. В углеродных глобулах распределены вода, микроэлементы, дифильная битумоидная органика, фуллерены в форме C₆₀ и C₇₀ и нанотрубки (рис. 2).

Наиболее важной и интересной особенностью шунгита является наличие в минерале фуллеренов, недавно открытой формы углерода, крайне редко встречающейся в природе нашей планеты и в основном получаемой искусственно по дорогостоящей технологии [3].

Свободный углерод наиболее часто встречается в виде двух простых веществ — алмаза и

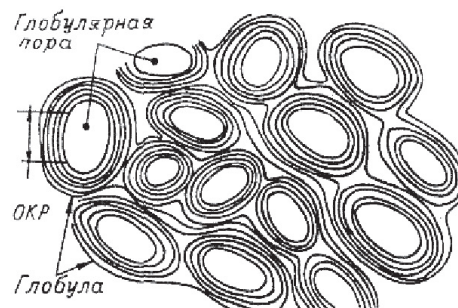


Рис. 1. Внешний вид шунгитового минерала



а

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок шунгитового углерода на просвет (а) и соответствующая ему модель глобулярного строения (б) [2]



б

графита. Алмаз прозрачен, имеет плотность 3,5 г/см³ и является самым твердым из минералов, не проводящим электрический ток и обладающим незначительной электропроводностью. Каждый атом углерода в алмазе соединен с четырьмя другими, причем расстояния между центрами атомов одинаково и равно 1,54 Å и они образуют правильный тетраэдр (рис. 3, а).

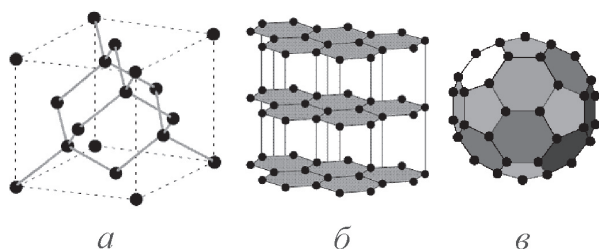


Рис. 3. Схема расположения атомов углерода: в алмазе (а), графите (б) и фуллерена C₆₀, обнаруженного в шунгите (в) [3]

Графит представляет собой серую, непрозрачную и жирную на ощупь массу с плотностью 2,2 г/см³. В графите каждый атом углерода соединен с четырьмя другими, расстояния от него до трех других приблизительно одинаковы (1,42 Å), однако от четвертого атома он более удален (3,35 Å) (рис. 3, б). В результате связь по последнему направлению гораздо слабее, чем по остальным. Это выражается легкой расслаиваемости графита на отдельные тонкие слои. Связи между атомами углерода одной и той же плоскости в решетке графита имеют ковалентный характер, а между атомами разных плоскостей — металлический, что обуславливает высокую электропроводность графита (электрическое

сопротивление 0,0014·10⁻³ Ом/м) и его хорошую теплопроводность. Именно благодаря способности в присутствии влаги расслаиваться по плоскостям скольжения графит используется как твердая смазка в различных консистенциях при создании композиционных материалов и покрытий. Причем, как было неоднократно установлено аномально низкий коэффициент трения и износ проявляется именно при адсорбировании им влаги [4]. В вакууме материал этих способностей не проявляет. По этой причине все технологии получения антифрикционных изделий должны учитывать возможность сохранения не только химически связанной влаги, но и свободной. Фуллерен представляет собой молекулу сферической формы, состоящую из 60 и более атомов углерода (рис. 3, в). Точное значение радиуса C₆₀, установленное рентгеноструктурным анализом, составляет 0,357 нм. Логично предположить, что вещество, включающее такие молекулы, будет обладать аномальными свойствами. Что касается шунгитовых пород, то к молекулам фуллеренов в шунгитах присоединены органические радикалы, которые позволяют фуллеренам легко образовывать водные растворы, которые сложно получить для искусственных фуллеренов.

Сложный химический состав и структура шунгита, особенности шунгитового углерода дают минералу ряд полезных свойств: высокую механическую прочность, электропроводность, ингибирование процессов коррозии, наличие макро- и мезопор, сорбционные, каталитические и бактерицидные свойства и многие другие (табл. 2), которые находят все более широкое применение во многих сферах человеческой деятельности.

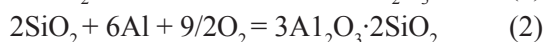
Таблица 2

Основные свойства шунгита

Свойства	Значение
Плотность	2,1–2,4 г/см ³
Пористость	до 5 %;
Прочность на сжатие	1000–1200 кгс/см ²
Механическая прочность: – в сухом составе	1180–2380 кг/см ²
– в водонасыщенном составе	1110–2270 кг/см ²
– после замораживания и оттаивания	720–2250 кг/см ²
Истираемость	0,4–0,6 кг/см ²
Сопротивляемость удару	9,0–47,5 кг/см ²
Водопоглощение	0,01–3,50 %
Развитая внутренняя поверхность	до 20 м ² /г
Электропроводность	1500 см/м
Радиоактивность	79,93 Бк/кг
Морозостойкость	Г–300
Адсорбционная активность: – по фенолу	14 мг/г
– по термолитным смолам	20 мг/г
– по нефтепродуктам	более 40 мг/г

Шунгит при создании новых керамических и композиционных материалов. Основная идея, заложенная при создании огнеупорных керамических материалов и покрытий — использование углерода С и оксида кремния SiO₂, входящих в состав шунгита, а также добавок порошков алюминия Al для дополнительного образования высокотемпературной керамики добиваясь тем самым высоких эксплуатационных свойств (огнеупорность, прочность, термостойкость, шлакоустойчивость и др.)

Конечными продуктами синтеза могут быть корунд, муллит, карбид кремния.



Как известно, карбид кремния повышает коррозионную стойкость керамики. Кроме того, карбидокремниевые огнеупоры имеют высокую электро- и теплопроводность, термостойки к абразивному воздействию. Они не смачиваются расплавами металлов, устойчивы в кислых шлаках.

Использование добавок тонкодисперсного шунгита в количестве до 5–10 мас.% положительным образом сказывается на свойствах алюмосиликатной керамической массы индукционных печей плавки алюминия [4, 5]. при достаточно высокой прочности при сжатии 25–30 МПа, огнеупорности более 1550–1600 °С, теплопроводности 0,35–0,38 Вт/м·К добавки шунгита повышают шлакоустойчивость и технологичность при ремонте таких тепловых агрегатов.

В ФТИ НАН Беларуси имеются наработки по использованию шунгита и в качестве добавок к покрытиям на алюмосиликатные, переклазовые, доломитовые огнеупоры, повышающие срок службы термических печей, электрованн обработки конструкционных и инструментальных сталей (рис. 4), печей хранения и выдачи расплава и др. При прочности адгезии 0,3–1,8 МПа покрытия на связке из силикатов и фосфатов могут повысить срок службы тепловых агрегатов в 1,5–3,0 раза, сократить потери электроэнергии. Шунгит, в отличие от экзотермических смесей с использованием графита и алюминия, имеет более высокую стойкость к растрескиванию.

В ФТИ НАН Беларуси также проводятся исследования по получению алюминиевых композитов для отраслей машиностроения. Это антифрикционные алюминиево-графитовые материалы, дисперсно-упрочненные материалы с оксидной, карбидной, нитридной, боридной и др. керамикой.

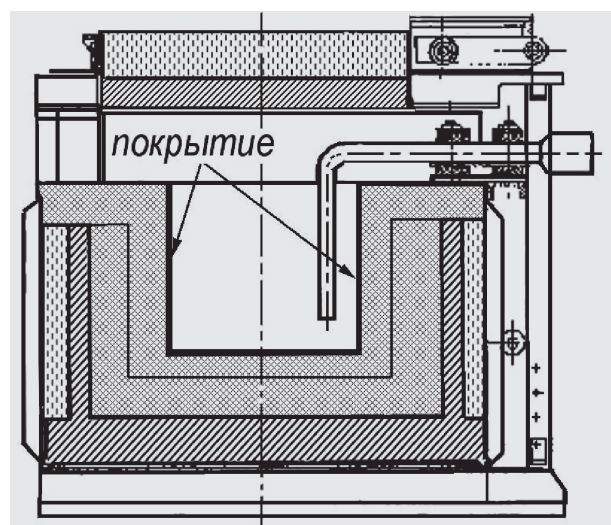
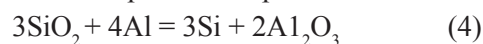


Рис. 4. Схема термической печи с покрытием, содержащим шунгит

Не меньший интерес представляют и композиты, полученные с использованием шунгита.

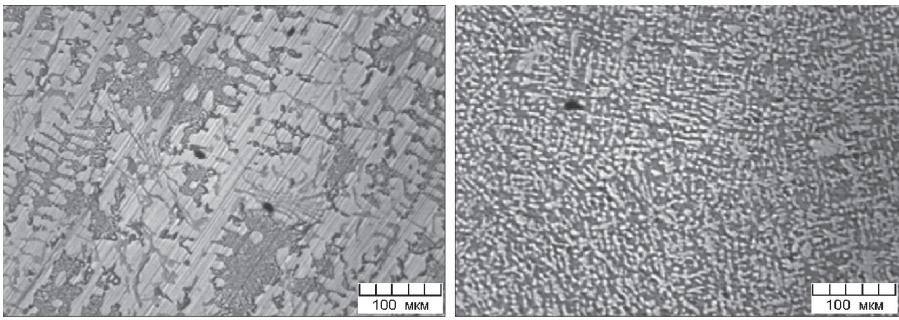
Отличительной особенностью углерода, входящего в состав шунгита, в отличие от графита, является его способность смачиваться алюминиевым расплавом и его высокая реакционная способность. Поэтому представляется технологическая возможность получения изделий из композитов так называемым методом реакционного литья [5], когда непосредственно при различных видах литья образуются новые наноразмерные фазы, позволяющие модифицировать и упрочнять структуру материала. Благодаря дисперсности фаз изделия из таких материалов легко обрабатываются лезвийным инструментом. Так при обработке поршневого алюминиевого сплава АК12М2МгН лигатурой содержащей шунгит, полученный материал характеризуется равномерностью структурных составляющих. По границам зерен твердого раствора алюминия выделяются мелкодисперсные включения округлой формы первичного кремния по реакции



что является возможным для повышения износостойкости поршня, его жаропрочности.

Установлено, что входящие в состав шунгита другие оксиды взаимодействуя с алюминиевой матрицей, способствуют измельчению зерна и эвтектических компонентов, устраняют дентридную структуру сплава (рис. 5).

Результаты исследования на трение показали, что наличие углерода с фуллереновой структурой может приводить к аномально низкому коэффициенту трения (снижению почти в 3 раза) и значительному износу материала (рис. 6).

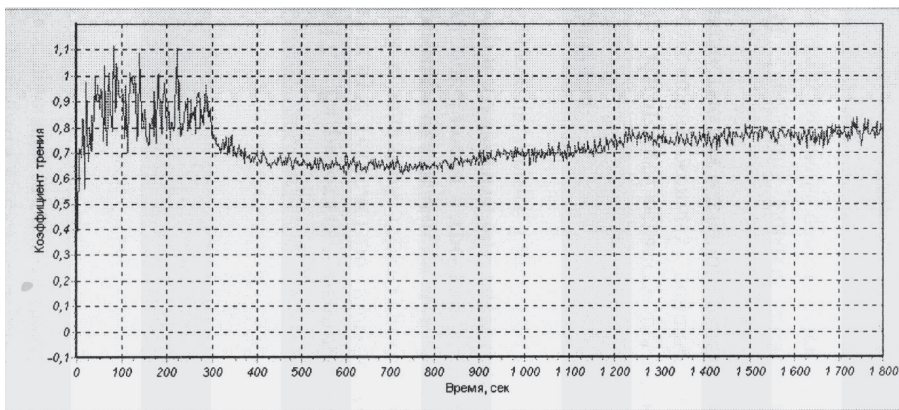


а

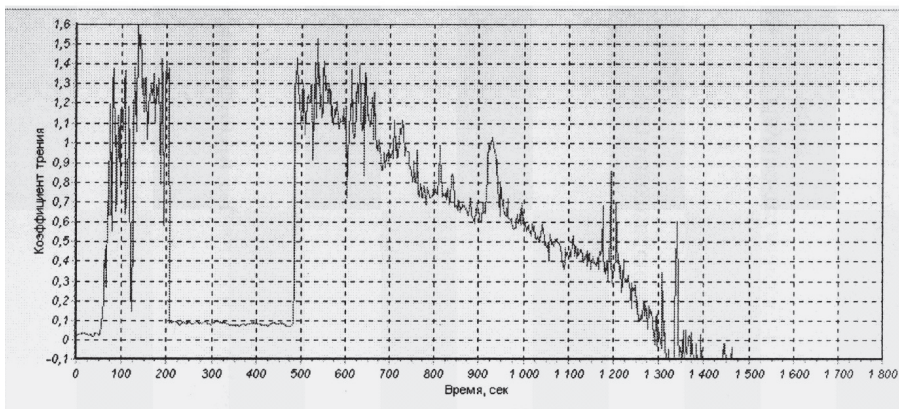
б

Рис. 5. Микроструктура поршневого алюминиевого сплава:

а — исходная, б — после обработки лигатурой, содержащей шунгит



а



б

Рис. 6. Изменение коэффициента трения от времени истирания поршневого сплава: а — исходного сплава, б — обработанного лигатурой 10 % (Al + 10 % шунгит)

Шунгит в металлургии и химической промышленности. Современный взгляд на использование шунгитовых пород в металлургии довольно широко обсуждается в технической литературе и на научных конференциях [6–9]. Среди таких направлений можно выделить использование шунгита в выплавке литейного чугуна, когда

кокс заменяется меньшим содержанием шунгита (85–90 %). При доменной плавке передельного чугуна наряду с заменой кокса на шунгит может проявляться способность образования на стенках печи (в нижней части горна) карбида кремния, увеличивающего тем самым срок службы печи.

Благодаря эффекту повышения электросопротивления шихты с шунгитовой породой, может быть увеличено содержание углерода в сплаве без повышения температуры электрованны, что имеет практическое значение при выплавке кремнийсодержащих сплавов.

Таким образом, высокое содержание кварца и оксида кремния в шунгите делают его эффективным для получения литейного чугуна, ферросплавов, желтого фосфора карбида кремния, металлического кремния, жидкого шлакоудаления в металлургии. Добавление порошкообразного шунгита в резинотехнические смеси позволяет повысить адгезию резины к металлическому корду в производстве автомобильных шин, мото- и велопокрышек, причем возрастает прочность и износостойкость изделий.

Шунгит для экранирования электромагнитного излучения. Под эффективностью экранирования в настоящее время понимается не просто величина ослабления электромагнитного излучения, что реализуемого с помощью металлических экранов, а также минимизация отражения энергии электромагнитной волны от экрана при обеспечении невысокой массы, габаритов и стоимости. Физико-химическая

эффективностью экранирования в настоящее время понимается не просто величина ослабления электромагнитного излучения, что реализуемого с помощью металлических экранов, а также минимизация отражения энергии электромагнитной волны от экрана при обеспечении невысокой массы, габаритов и стоимости. Физико-химическая

структура материала делает шунгит уникальным материалом для экранирования. Ослабление энергии электромагнитного поля в значительной степени осуществляется электропроводным углеродом, а отраженная углерода электромагнитная волна рассеивается на частицах оксида кремния, реализуя таким образом незначительный коэффициент отражения (около -4 дБ в диапазоне частот $8-12$ ГГц для слоя толщиной от 3 мм). Наиболее рациональное решение для получения широкодиапазонных экранов электромагнитного излучения пониженной массы, габаритов и стоимости — использование шунгита как порошкообразного наполнителя композиционных экранирующих материалов. В таких конструкциях подбором концентрации наполнителя, связующих веществ, количества слоев и порядка их чередования возможно формирование экранов, эффективно подавляющих ЭМИ в широком диапазоне частот с низким значением коэффициента отражения, невысокой стоимости и улучшенными массогабаритными характеристиками. Благодаря биполярности порошкообразный шунгит смешивается со всеми известными веществами (водными суспензиями и фторопластами, каучуками, смолами и цементами и др.). Минерал обладает ингибирующими свойствами, что при использовании совместно с металлическими компонентами конструкций экранов повышает срок службы последних и обеспечивает стабильность их экранирующих характеристик [10].

В ходе исследований, проведенных в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники, изучены экранирующие свойства шунгита и разработано ряд технических решения для экранирования электромагнитного излучения. Например, установлено, что слой порошкообразного шунгита толщиной от 3 мм ослабляет электромагнитное излучение на величину до 40 дБ в диапазоне частот до 120 ГГц. Повысить эффективность подавления ЭМИ порошкообразным материалом возможно использованием различных способов модифицирования: контактирование его частиц с водой, химическое осаждение металлов и управление содержанием в них углерода химическим вытравливанием оксида кремния [10, 11].

Весьма высокую эффективность экранирования имеет влагонасыщенный шунгит. Экспериментально установлено, что при влагонасыщении порошкообразного шунгита $25-50$ масс.% подавление электромагнитного излучения увеличивается с 9 дБ до $35-40$ дБ в диапазоне частот

$8-12$ ГГц при толщинах герметизированных образцов 3 мм, что практически аналогично эффективности экранирования алюминиевой фольги, однако в отличие от нее подавление электромагнитного излучения осуществляется за счет потерь энергии на переориентацию диполей воды и переотражение от углерода с дальнейшим рассеянием на частицах оксида кремния в углеродной сетке (коэффициент отражения составляет $(-1,8)-(-5)$ дБ).

Для увеличения гибкости конструкции экранов в состав модуля вводится гибкое армирующее полотно — ПАН или целлюлозное, позволяющее надежно фиксировать порошкообразный наполнитель (рис. 7). В диапазоне частот $0,8-141,2$ ГГц значения ослабления и коэффициента отражения влагосодержащих экранов ЭМИ достигают соответственно 40 дБ и -15 дБ [11].



Рис. 7. Гибкий многослойный влагосодержащий экран

При использовании композиционных экранов электромагнитного излучения, в которых порошкообразный шунгит (в том числе термически или химически модифицированный) распределен в полимерном связующем, герметизация не требуется. Предложено две базовых конструкции (четвертьволновой и градиентный экраны, рис. 8). В диапазоне частот $8-12$ ГГц эффективность подавления электромагнитного излучения такими экранами не ниже 40 дБ при значениях коэффициента $(-14)-(-15)$ дБ, что достигается за счет диэлектрических потерь, потерь на проводимость, многократных переотражений электромагнитных волн от различных слоев конструкции и их взаимной компенсации [10].

Установлено, что характеристики ослабления и поглощения электромагнитного излучения экранами электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита в диапазоне частот

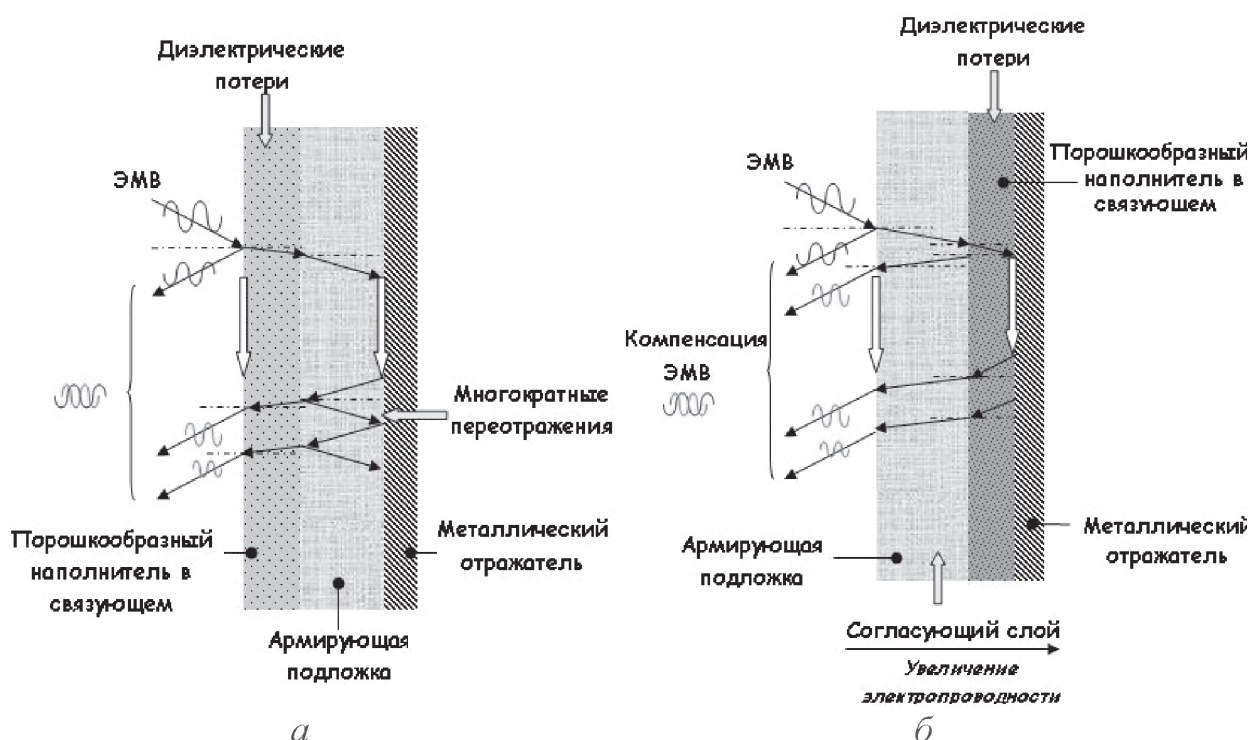


Рис. 8. Базовые конструкции экранов электромагнитного излучения: четвертьволновой (а) и градиентный (б) экраны

1996 г. в Военно-медицинской академии в Санкт-Петербурге, после известной трагедии аналогичная комната открыта в Беслане [8, 9]. Такая же комната есть в знаменитой российской тюрьме «Матросская тишина». Шунгит в чистом виде применен в качестве вставок в полу Казанского собора, а в Исаакиевском соборе весь внутренний нижний пояс выполнен из шунгита.

Добавление шунгитового порошка в строительные материалы придает им антипригарные, и антикоррозийные свойства, повышает пожаробезопасность. Шунгитсодержащие электропроводные материалы могут быть использованы как нагреватели малой удельной мощности, экологические, пожаробезопасные, для обогрева помещений. На основе шунгитового порошка могут быть получены электропроводные краски, материалы и элементы электронной техники для защиты человека от негативного влияния электромагнитного излучения, обеспечить электромагнитную совместимость в системах связи, блокировать электромагнитный канал утечки информации и для противорадиолокационного маскирования объектов [11, 12].

Шунгит в строительстве. Добавление шунгитового порошка в краски и строительные материалы придает им антипригарны, и антикорро-

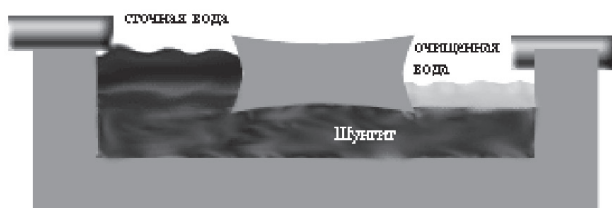
производство фильтров на основе шунгита началось в 1990-х годах, за это время было проведено не одно исследование, посвященное воздействию очищенной воды на организм человека. Ученые Российской Военно-Медицинской Академии показали, что вода, очищенная шунгитом обладает лечебно-профилактическим действием. Гидрофобные глобулы углерода, распределенного в гидрофильной силикатной матрице, в водной среде создают условия, при которых этот углерод находится в квазистационарном состоянии. Показано, что при свежем изломе минерала наблюдается интенсивный выход углеродных глобул с его поверхности. Контакт воды со свежемельченным шунгитовым минералом приводит к структурированию водного раствора. Ионы, образующиеся при контакте шунгита с водой, уменьшают вязкость воды, увеличивают ее текучесть, что повышает ее проницаемость для стенок клеток и капилляров тела и может усиливать клеточные обменные процессы, в том числе и фармакокинетики лекарственных средств [13, 14].

Шунгит очищает воду от различных неорганических и органических примесей, ряда микроорганизмов, убирает из нее мутность, привкусы, запахи, насыщая воду солями кальция и магния, а также микроэлементами до оптимальной для

человеческого организма концентрации, обеззараживает воду без применения хлорирования или ультрафиолетового облучения.

Вышесказанное нашло практическое применение в процессах подготовки воды в бытовых фильтрах, для центрального водоснабжения и очистки промышленных стоков, для которых шунгит не уступает по качеству активированному углю, но полезней, так как не образует хлороорганических соединений и значительно его

дешевле. Незначительное количество в шунгите соединений железа с серой окисляет воду, создавая губительную среду для многих микроорганизмов. Для снижения кислотности в фильтры в бытовые водоочистительные фильтры добавляется доломит. В Москве реализуется комплексная целевая программа «Шунгит», в рамках которой построены водоочистительные фильтры для стоков с дорог (рис. 9) [15].



а



б

Рис. 9. Шунгитовые фильтры для очистки сточных вод с Московской кольцевой дороги: схематическое изображение (а) и внешний вид (б)

Сорбционные свойства шунгита проявляются и по отношению к газовым средам, что дает возможность использовать шунгит для **очистки воздуха** от органических соединений и неорганических газов.

Также каталитические и сорбционные свойства шунгита применяются для **электрохимического восстановления цветных металлов** из ионов в промышленных стоках гальванических заводов при добавлении минерала в качестве электродной засыпки.

Бактерицидные свойства шунгита имеют большие перспективы **в сельском хозяйстве** как агрономические подкормки, повышающие срок хранения овощей, и пищевые добавки для животных [16].

Шунгитовые пасты используются для лечения аллергических, кожных, составных и мышечных заболеваний, а также наряду с очищенной шунгитом водой используются в **фармакологии и косметологии**. Шунгит эффективен и как добавка в имплантаты из титана, из керамики, из пластмассы, он повышает их приживаемость в организме, способствует заживлению ран, и радиопротектор для лучевой и химической терапии раковых больных [8].

Вышесказанное делает шунгит перспективным материалом для изучения и дальнейшей разработки экологически безопасных низкостоймых технологий в медицине, металлургии, радиоэлектронике, строительстве, сельском хозяйстве и других сферах.

Литература

1. Филиппов, М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры / М.М. Филиппов. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. — 93 с.
2. Волков, И.А. Версия о фуллереновой природе пористости глобулярных шунгитов Карелии / И.А. Волков, И.А. Кушмар // Углеродсодержащие формации в геологической истории: тез. докл. Междунар. симп., 2–7 июня 1998 г. — Петрозаводск: Карельский научный центр Российской академии наук, Институт геологии, 2000. — С. 121–124.
3. Золотухин, И.В. Фуллерит — новая форма углерода / И.В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 2. — С. 51–56.
4. Волочко, А.Т. Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов / А.Т. Волочко. — Минск: Бел. наука, 2006. — 302 с..

5. Применение графита и дисульфида молибдена. — М.: ВНИИЭМ, 1966. — 26 с.
6. Волочко, А.Т. Измельчение структуры вторичных алюминиевых сплавов / А.Т. Волочко, А.Ю. Изобелло // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Материалы докладов 8-ой МНТК. — Минск, 27–28 мая 2008. — С.78–79.
7. Шунгиты и безопасность деятельности человека: Материалы 1-ой Всероссийской научно-практической конференции, 3–5.10.2006 г.
8. Подчайнов, С.Ф. Лекция о целебных свойствах минералов в Петрозаводске / С.Ф. Подчайнов.
9. Юнчик, Л. Состоится ли шунгитовый прорыв? / Л. Юнчик // Республика. — 2006. — №1 97.
10. Криштопова, Е.А. Влияние свойств выбранного связующего на эффективность поглотителей ЭМИ, изготовленных из порошкообразного шунгита / Е.А. Криштопова, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько // Доклады БГУИР. — 2007. — № 6. — С. 3–8.
11. Лыньков, Л.М. Радиопоглощающие материалы для радиоэлектронной аппаратуры с порошкообразными шунгитами в качестве наполнителя Л.М. Лыньков, Е.А. Криштопова, Т.В. Борботько // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 29–30 мая 2008 г. / ПГУ; редкол.: М.Л. Хейфец [и др.]. — Новополоцк, 2008. — Т. 1. — С. 90–93.
12. Радиопоглощающие свойства гибких экранов электромагнитного излучения на основе порошкообразных шунгита и таурита / Л.М. Лыньков [и др.] // Сб. научных статей Военной академии Республики Беларусь. — 2008. — № 15. — С. 57–61.
13. Чечевичкин, В.Н. Физико-химические особенности взаимодействия минерала шунгит с водными структурами и возможные механизмы лечебно-профилактического действия шунгитовых препаратов / В.Н. Чечевичкин // Опыт применения минерала шунгит в культурологии: материалы I городской научн.-практ. конф., Санкт-Петербург, янв. 1998 г. / Научно-технический центр «Машэкология», Научно-производственная фирма «Минеральная продукция» и др.; редкол.: Чечевичкин В.Н. [и др.]. — Санкт-Петербург, 1999. — С. 6–10.
14. Аюкаев, Р.И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды / Р.И. Аюкаев, В.З. Мельцер. — Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-е., 1985. — 120 с.
15. ООО «Научно-производственный комплекс «Карбон-шунгит». — Петрозаводск: Издательство «Скандинавия», 2000.
16. Использование шунгита для птиц и животных / Компания Стройсинтез [Электронный ресурс]. — 2003. — Режим доступа: <http://shung.narod.ru/arch.html>.