

УДК 553.9 (470.22)
03.00.00 Биологические науки
03.00.02 Биофизика

Игнатов Игнат

Научно-исследовательский Центр медицинской биофизики (НИЦМБ)
Болгария, София¹
Профессор, доктор наук
E-Mail: mbioph@dir.bg

Мосин Олег Викторович

ФГОУ ВПО «Московский государственный университет прикладной биотехнологии»
Россия, Москва
Научный сотрудник, кандидат химических наук
E-Mail: mosin-oleg@yandex.ru

Состав и структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгита. Математическая модель взаимодействия шунгита с молекулами воды

Аннотация: В статье рассмотрены состав и структурные свойства аморфного, некристаллизующегося, фуллереноподобного (содержание фуллеренов до 0,01 масс.%) углеродсодержащего природного минерала – шунгита из Зажогинского месторождения в Карелии (РФ), обладающего высокой адсорбционной, каталитической и бактерицидной активностью. Приводятся данные о наноструктуре, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК-спектроскопии (НЭС и ДНЭС-метод) и физико-химических свойствах этого минерала. Величины средней энергии ($\Delta E_{н.о}$) водородных Н...О-связей между молекулами H_2O , измеренные по отношению к шунгиту и цеолиту после обработки этих минералов водой, составляют -0,1137 эВ для шунгита и -0,1174 эВ для цеолита. Расчет значения средней энергии водородных связей ($\Delta E_{н.о}$) для шунгита с использованием ДНЭС-метода составил $+0,0025 \pm 0,0011$ эВ, а для цеолита $-1,2 \pm 0,0011$ эВ. Этот результат свидетельствует о реструктурировании значений $\Delta E_{н.о}$ между H_2O молекулами со среднестатистическим увеличением локальных максимумов в ДНЭС-спектрах. На основании полученных данных показаны перспективы использования шунгита в качестве сорбента в водоподготовке и водоочистке и других отраслях промышленности и техники.

Ключевые слова: Минерал; сорбент; шунгит; наноструктура; фуллерены.

Идентификационный номер статьи в журнале 12TVN214

¹ 1111, Болгария, София, ул. Николая Коперника, д. 32

Введение

Шунгит (по поселку Шуньга, Карелия, РФ) – минерал нового поколения природных минеральных сорбентов (ПМС), промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом, содержащий углерод (30 масс. %), кварц (45 масс. %) и силикатные слюды (около 20 масс. %). Шунгитовый углерод по последним данным представляет собой окаменевшее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации углерода с одержанием фуллереноподобных регулярных структур от 0,0001 до 0,001 мас. %.

Первоначально шунгит использовался, в основном, в качестве наполнителя и заменителя кокса в доменном производстве высококремнистого литейного чугуна, при выплавке ферросплавов, в производстве термоустойчивых красок и антипригарных покрытий, и как наполнитель резины. Впоследствии обнаружили другие ценные свойства шунгитовых пород – сорбционные, бактерицидные, каталитические, восстановительные свойства, а также способность шунгита экранировать электромагнитные и радио излучения. Эти свойства позволили использовать шунгит в различных отраслях науки, промышленности и техники для создания на его основе самых различных материалов с наномолекулярной структурой. На основе шунгита созданы электропроводные краски, наполнители полимерных материалов и резин, заменители сажи и технического углерода бетоны, кирпичи, штукатурные растворы, асфальты, а также экранирующие электромагнитное и радиоизлучение материалы и материалы, обладающие биологической активностью.

Сорбционные, каталитические и восстановительные свойства шунгита способствовали его использованию в водообработке для очистки сточных вод от многих неорганических и органических веществ (тяжелые металлы, аммиак, нефтепродукты, пестициды, фенолы, поверхностно-активные вещества и др.). Кроме этого, шунгит является эффективным сорбентом для очистки водопроводной воды от хлора и хлорорганических веществ (диоксинов, радикалов), обладает бактерицидными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре в воде. Воды, выходящие из шунгитовых пластов, обладают лечебными свойствами. Этими водами лечат многие заболевания, в т. ч. дерматологические, аллергические, болезни суставов и др.

Высокий спектр свойств шунгитовых пород и уникальная структура фуллеренсодержащего природного минерала шунгита определяет поиск новых областей применения этого минерала в науке и технике, что способствует более глубокому изучению структуры шунгита с помощью современных методов анализа. Данная работа посвящена исследованию структурных свойств шунгита и его состава.

Структурные свойства и состав шунгита

По структуре шунгит представляет собой аллотропную форму метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации [1]. Кроме углерода в состав шунгита, добываемом из Зажогинского месторождения в Карелии, входят SiO_2 (57,0 масс. %), TiO_2 (0,2 масс. %), Al_2O_3 (4,0 масс. %), FeO (0,6 масс. %), Fe_2O_3 (1,49 масс. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K_2O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %) (таблица 1). В продукте, полученном при термическом обжиге шунгита (шунгизит) при 1200–1400 °C, содержатся в небольших количествах V (0,015 масс. %), B (0,004 масс. %), Ni (0,0085 масс. %), Mo (0,0031 масс. %), Cu (0,0037 масс. %), Zn (0,0067 масс. %), Co (0,00014 масс. %), As (0,00035 масс. %), Cr (0,0072 масс. %), Zn (0,0076 масс. %) и другие элементы (табл. 2).

Таблица 1

Химический состав шунгитов Жабогинского месторождения (Карелия) (масс. %)

№	Химический элемент, компонент	Содержание, масс. %
1	C	30,0
2	SiO ₂	57,0
3	TiO ₂	0,2
4	Al ₂ O ₃	4,0
5	FeO	0,6
6	Fe ₂ O ₃	1,49
7	MgO	1,2
8	MnO	0,15
9	CaO	0,3
10	Na ₂ O	0,2
11	K ₂ O	1,5
12	S	1,2
13	H ₂ O	1,7

Физико-химические свойства шунгита достаточно хорошо изучены [2, 3]. Плотность шунгита составляет 2,1–2,4 г/см³; пористость – до 5%; прочность на сжатие – 100–120 МПа; коэффициент электропроводности – 1500 См/м; коэффициент теплопроводности – 3,8 Вт/м · К, адсорбционная емкость до 20 м²/г.

Таблица 2

Химический состав шунгита после термообработки при 1200–1400 °С

№	Химический элемент, компонент	Содержание, масс. %
1	C	26,25
2	SiO ₂	3,45
3	TiO ₂	0,24
4	Al ₂ O ₃	3,05
5	FeO	0,32
6	Fe ₂ O ₃	1,01
7	MgO	0,56
8	MnO	0,12
9	CaO	0,12
10	Na ₂ O	0,36
11	K ₂ O	1,23
12	S	0,37
14	P ₂ O ₃	0,03
15	Ba	0,32
16	B	0,004
17	V	0,015
18	Co	0,00014
19	Cu	0,0037
20	Mo	0,0031
21	As	0,00035
22	Ni	0,0085
23	Pb	0,0225
24	Sr	0,001
26	Cr	0,0072
26	Zn	0,0067
27	H ₂ O	0,78
28	Потери при прокаливании	32,78

Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяются на малоуглеродистые шунгитсодержащие (до 5 масс.% C), среднеуглеродистые шунгитистые (5–25 масс.% C) и высокоуглеродистые шунгитовые (25–80 масс.% C) [4]. Сумма (C + Si) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83–88 масс.% (рис. 1).

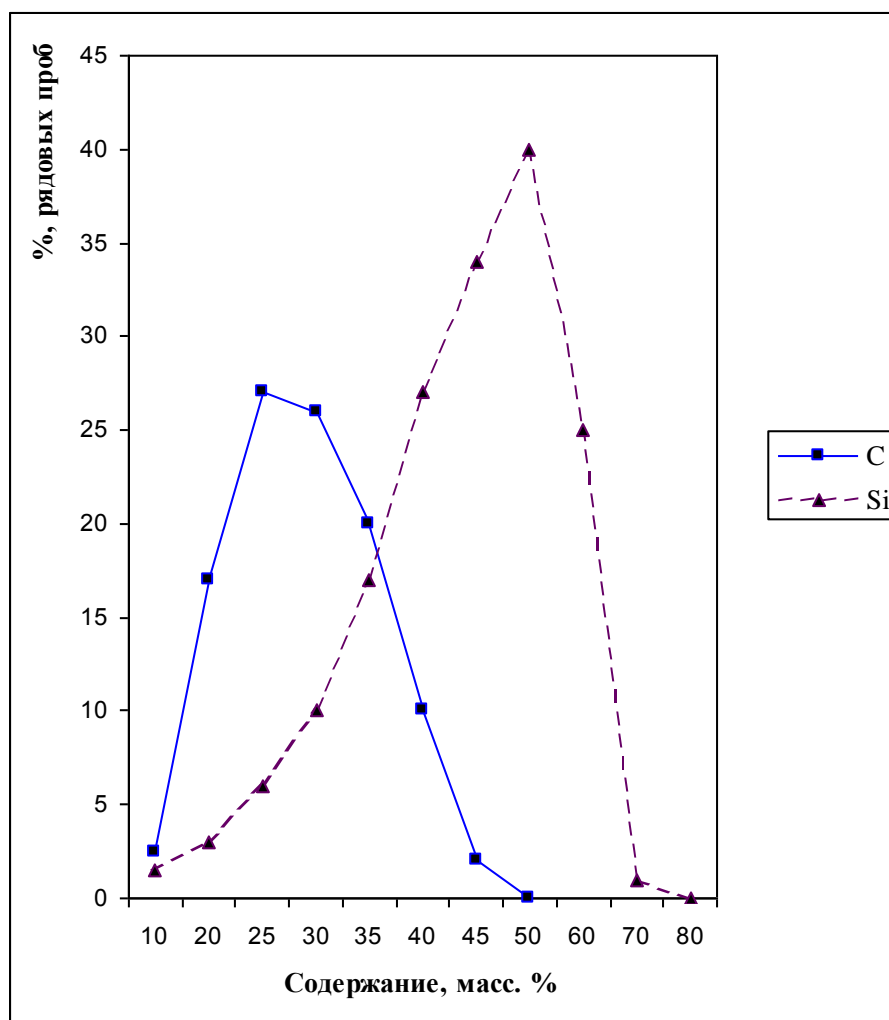


Рис. 1. Распределение (масс.%) углерода C (сплошная линия) и кремния Si (пунктирная линия) в рядовых пробах шунгитов из Зажогинского месторождения (Карелия) по данным атомно-эмиссионной спектрофотометрии (АЭС)

Кристаллы дробленого, тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполярными свойствами. Результатом этого является высокий уровень адгезии и способность шунгита смешиваться практически со всеми органическими и неорганическими веществами. Кроме этого, шунгит обладает широким спектром бактерицидных свойств; он адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам [5].

Свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов. Шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперстных кристаллов кварца, размерами 1–10 мкм (рис. 2), что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов шунгита методом просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электронах [6].

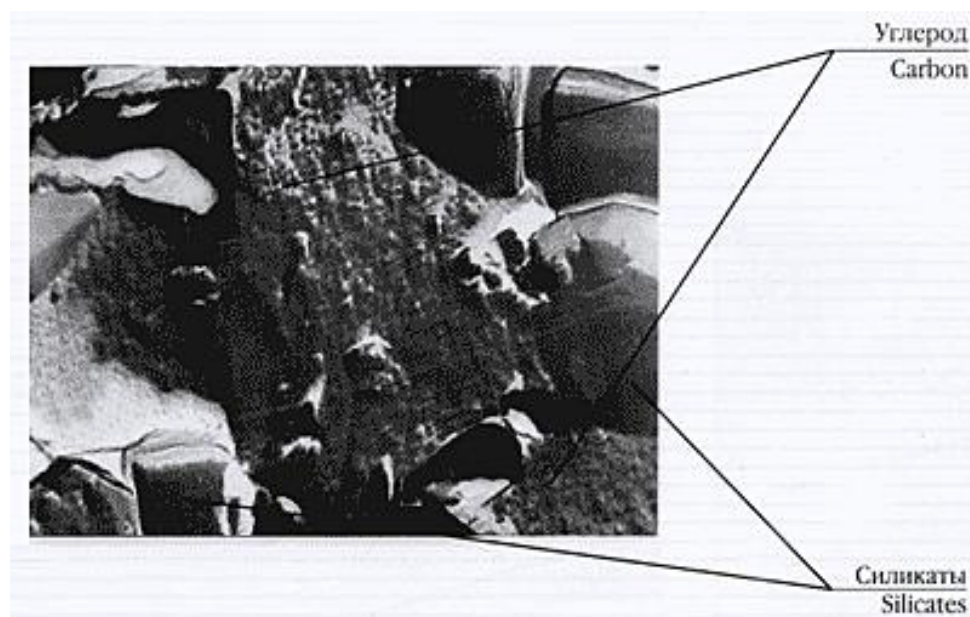


Рис. 2. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе: Область сканирования – 100×100 мкм, разрешение – 0,3 нм, увеличение – 300000 раз. Стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперстного кварца, размерами 1–10 мкм и равномерно распределенный углерод ([6])

Шунгитовое углеродистое вещество является продуктом высокой степени карбонизации углеводородов. Его элементный состав (масс. %): С – 98,6–99,6; Н – 0,15–0,5; (Н + О) – 0,15–0,9. При практически постоянном элементном составе шунгитового углеродистого вещества наблюдается непостоянство его структур – молекулярной и надмолекулярной, поверхностной, пористой. Рентгеноструктурные исследования показали, что по молекулярной структуре шунгитовый углерод представляет собой твердый углерод, компоненты которого могут находиться в состоянии близком как к графиту, так и к газовой саже и стеклоуглероду, т. е. максимально разупорядоченным [7]. Углеродистое вещество шунгитов с явно выраженной структурной анизотропией проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для фуллеритов.

Основу шунгитного углерода составляют полые, многослойные фуллереноподобные сферические глобулы, диаметром 10–30 нм, содержащие пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры (рис. 3). Структура глобулы устойчива относительно фазовых переходов шунгитового углерода в другие аллотропные формы. Фуллереноподобные глобулы могут содержать от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размерам [8].

Фуллерены впервые были открыты в 1985 году при лазерном облучении твердого графита [9]. Позже фуллерено-подобные структуры были обнаружены не только в графите, но и в образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах саже, а также в шунгите (0,001 масс. %) [10]. Кристалл, образованный молекулами фуллеренов (фуллерит) является молекулярным кристаллом; переходной формой между органическим и неорганическим веществом. Фуллерит имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку размером 1,42 нм, расстоянием между ближайшими соседями – 1 нм и числом ближайших соседей в ГЦК решетке фуллерита, равным 12. При 249 К в фуллерите наблюдается фазовый переход первого рода, при котором ГЦК решетка переходит в простую кубическую с увеличением объема фуллерита на 1%. Плотность фуллерита составляет $1,7 \text{ г/см}^3$, что несколько меньше плотности и шунгита ($2,1\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$) и графита ($2,3 \text{ г/см}^3$).

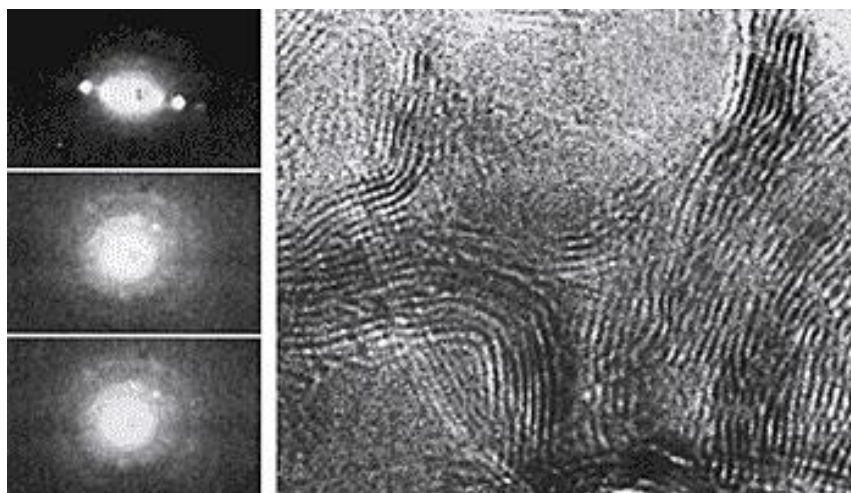


Рис. 3. Нанодифракционная электронограмма углерода шунгита в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул, диаметром 10–30 нм, полученная методом ПЭМ: зонд – 0,3–0,7 нм, энергия пучка электронов – 100–200 кэВ, радиус пучка – 10 нм). Слева флуоресцирующие фуллереноподобные сферические глобулы; справа – многослойные фуллереноподобные сферические глобулы с пакетами углеродных слоев, при более высоком разрешении [6]

Характерной особенностью структуры фуллеренов является, что атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность формирующейся графитовой сферы или эллипсоида и составляют замкнутые многогранники, состоящие из четного числа трехкоординированных атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой ковалентной С–С связью, длина которой в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм. Молекулы фуллеренов могут содержать 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 и т.д. атомов углерода (рис. 4). Фуллерены с количеством углеродных атомов $n < 60$ являются неустойчивыми. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода ($n < 400$), образуются в незначительных количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав [11]. В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены фуллерены (C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} и др.), а также фуллереноподобные структуры, как обособленные, так и связанные с минералами.

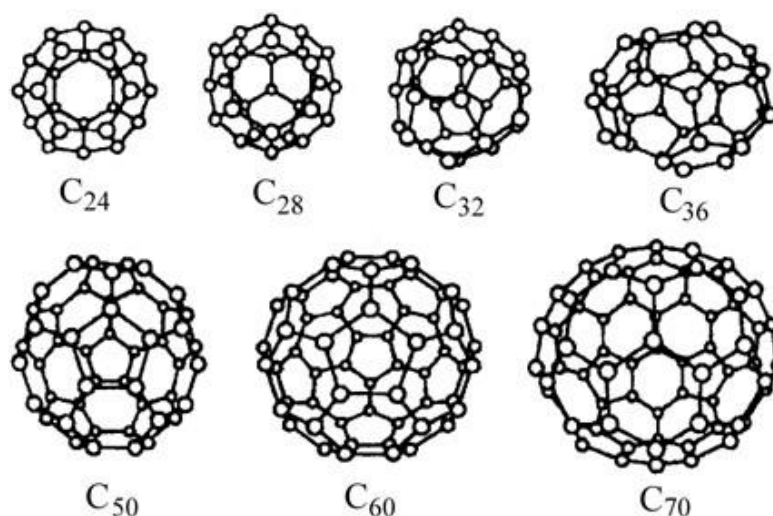


Рис. 4. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным количеством атомов углерода: C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{50} , C_{60} , C_{70}

Благодаря сетчато-шарообразному строению природные фуллерены и их синтетические производные являются идеальными сорбентами и наполнителями. Толщина сферической оболочки молекулы фуллерена C_{60} составляет ~0,1 нм с радиусом молекулы – 0,357 нм. Помещая внутри углеродных кластеров разные атомы и молекулы, можно создавать различные материалы и сорбенты с широким спектром физико-химических свойств. В настоящее время на основе фуллеренов синтезировано более 3 тысяч новых элементоорганических соединений [12]. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями химического строения молекул фуллеренов – трехмерных аналогов ароматических структур и наличием большого числа двойных сопряженных связей и реакционных центров на замкнутой углеродной сфере. Обладая высокой электроотрицательностью, фуллерены выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открывает возможность синтеза многочисленных производных этих соединений.

Посредством измерения ИК-спектров в области вибрационных колебаний кристаллической решетки минерала можно получить информацию: а) о структуре силикатного каркаса, природе и локализации катионов; б) о природе структурных групп на поверхности минерала, которые являются каталитически активными сайтами.

Другим методом получения информации о средней энергии водородных связей является т.н. энергетический спектр воды. Экспериментальным путем было установлено, что при испарении капли воды, угол смачивания θ уменьшается дискретно до нуля, причем диаметр капли изменяется незначительно. Путем измерений этого угла через равные интервалы времени определяется функциональная зависимость $f(\theta)$, которая обозначается спектром состояния воды [13]. Для практических целей за счет измерения спектра состояния воды возможно получить информацию об усредненном значении энергии водородных связей в пробе воды. Для этого используется модель У. Лукка, рассматривающая воду как ассоциированную жидкость, состоящую из О–Н...О–Н групп [14, 15]. Большая часть этих групп определяется энергией водородных связей ($-E$), а остальные свободны ($E = 0$). Функция распределения по энергиям $f(E)$ измеряется в электронвольтах (эВ^{-1}) и может изменяться под воздействием различных внешних воздействий на воду.

Для практических расчетов функции $f(E)$ используется экспериментальная зависимость между поверхностным натяжением воды (θ) и энергией водородных связей между ее молекулами (E):

$$f(E) = b \times f(\theta) / (1 - (1 + b \times E)^2)^{1/2},$$

где $b = 14,33 \text{ эВ}^{-1}$; $\theta = \arccos(-1 - b \times E)$

Энергия водородных связей (E) измеряется в электронвольтах (эВ) и определяется спектром распределения по энергиям. Спектр воды характеризуется неравновесным процессом испарения капель воды, поэтому используется термин “неравновесный энергетический спектр воды” (НЭС).

Разница: $\Delta f(E) = f(\text{пробы воды}) - f(\text{контрольной пробы воды})$

– называется “дифференциальный неравновесный энергетический спектр воды” (ДНЭС).

ДНЭС измеряется в миллиэлектронвольтах (мэВ) и является мерой изменений структуры воды в результате внешних воздействий. Совокупное влияние всех остальных факторов одинаково для контрольной пробы воды и пробы воды, на которую оказывается данное воздействие.

Исследование методом НЭС капель воды, полученной после 3-х дневной настойки на шунгите и цеолите в деионизированной воде может также дать ценную информацию о возможном числе водородных связей в молекуле и распределении молекул H_2O по энергиям (табл. 3)

Таблица 3

Характеристики энергетических спектров воды после 3-х дневного настаивания минералов цеолита и шунгита, полученных с помощью НЭС-метода

-E(eV) х-ось	Шунгит %, (-E_{Value})/ (-E_{total value})	Цеолит %, (-E_{Value})/ (-E_{total value})	-E(eV) х-ось	Шунгит %, (-E_{Value})/ (-E_{total value})	Цеолит %, (-E_{Value})/ (-E_{total value})
0,0937	2,85	6,3	0,1187	0	12,4
0,0962	8,8	6,3	0,1212	5,9	6,3
0,0987	5,9	0	0,1237	0	0
0,1012	11,8	12,4	0,1262	0	0
0,1037	11,8	6,3	0,1287	0	18,7
0,1062	0	6,3	0,1312	8,8	6,3
0,1087	0	0	0,1337	2,85	0
0,1112	5,9	0	0,1362	0	0
0,1137	11,8	0	0,1387	11,8	2,4
0,1162	11,8	6,3	—	—	—

Другой важный физический параметр, рассчитанный методом НЭС – величины средней энергии ($\Delta E_{H...O}$) водородных Н...О-связей между молекулами H_2O после обработки шунгита и цеолита водой, которые составляют -0,1137 эВ для шунгита и -0,1174 эВ для цеолита. Для контрольного образца деионизированной воды эта величина составляет -0,1162 эВ. Результаты, полученные для НЭС-метода были проверены с помощью ДНЭС-метода. Результат для шунгита согласно ДНЭС-методу составил $+0,0025 \pm 0,0011$ эВ, а для цеолита – $-1,2 \pm 0,0011$ эВ. Эти результаты свидетельствуют о реструктуризации значений энергий водородных связей между индивидуальными молекулами H_2O со статистически достоверным увеличением локальных максимумов в ДНЭС-спектрах. Так, для значения 0,1387 эВ существует локальный максимум с положительным значением энергии для шунгита и цеолита. ДНЭС-спектры водных растворов, содержащих ионы Ca^{2+} обладали локальным минимумом энергии при -0,1 эВ и локальным максимумом при -0,0987 эВ. ДНЭС-спектры водной настойки шунгита обладают локальным минимумом энергии при -0,0987 эВ и локальным максимумом при -0,1137 эВ. При изменении температуры воды средняя энергия водородных Н...О связей в ассоциатах молекул H_2O изменяется [16].

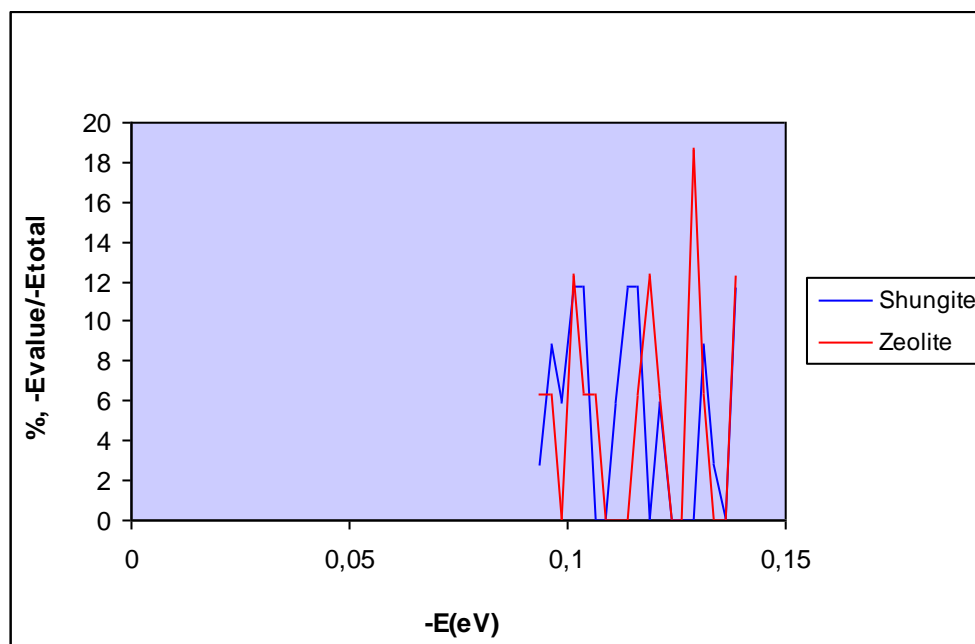


Рис. 4. Распределение значений $(\%, (-E_{value})/(-E_{total value}))$ молекул H_2O в соответствии с энергиями водородных связей $(-E_{value})$ относительно общей энергии водородных связей (E_{total}) после обработки шунгита и цеолита водой

Практическое применение фуллеренсодержащих материалов на основе шунгита

Фуллеренсодержащие материалы используются в современных нанотехнологиях, микроэлектронике, медицине, космических и военных технологиях, в машинном производстве, в производстве технической продукции, новейших сталей и сплавов, строительных, огнеупорных материалов, красок, тонкодисперстных порошков, водоочистке и др. Обсуждается идея создания лекарственных носителей на основе водо-растворимых эндодральных соединений фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов, внутри которых помещен один или более атомов какого-либо элемента с радиоактивными изотопами [17]. Разработаны условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов, введение которых в организм позволит избирательно воздействовать на пораженные раковой опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению [18]. Основным препятствием использования искусственно синтезированных фуллеренов является их высокая стоимость, которая варьирует 100–900 долларов США за грамм, в зависимости от их качества и степени чистоты. Поэтому перспективен поиск и разработка новых природных фуллеренсодержащих минералов, каким является отечественный шунгит.

Широкие перспективы использованию шунгита в качестве фильтрующего материала открываются в водоподготовке и очистке воды. Природный шунгит, уступая активированному углю лишь низкой пористостью и внутренней поверхностью, как сорбент характеризуется рядом положительных характеристик:

- высокой адсорбционной способностью и технологичностью, характеризуемой малым сопротивлением напора жидкости;
- механической прочностью и малой истираемостью;
- коррозионной устойчивостью;

- способностью к сорбции многих веществ, как органических (нефтепродуктов, бензола, фенола, пестицидов и др.) так и неорганических (хлор, аммиак, тяжелые металлы);
- каталитической активностью;
- сравнительно низкой стоимостью;
- экологической чистотой и безопасностью.

По данным исследований, выполненных во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского по эффективности шунгит проигрывает активированному углю на первом этапе фильтрации, в течение первых 24 часов, в дальнейшем шунгит начинает очищать воду с более высокой и постоянной скоростью. Это объясняется каталитическими свойствами шунгита и способностью каталитически окислять сорбируемые на его поверхности органические вещества из воды [19].

Предполагается, что шунгит способен поглощать кислород, активно взаимодействуя с ним, как сильный восстановитель в воде и на воздухе [20]. В этом процессе образуется атомарный кислород, являющийся сильнейшим окислителем и окисляющий адсорбированные на шунгите органические вещества до CO_2 и H_2O , освобождая поверхность шунгита для новых актов адсорбции. Длительное воздействие шунгита по отношению к растворенным в воде катионам металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} объясняется тем, что металлы переводятся каталитически активным шунгитом в форму нерастворимых карбонатов, за счет процесса взаимодействия с CO_2 , который генерируется при окислении органических веществ кислородом.

Исследования антиоксидатных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали [21], что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь. Это является очень важным обстоятельством, поскольку свободные радикалы, образующиеся при обработке воды хлором и его производными, оказывают негативное влияние на организм человека и являются причиной многих заболеваний (сердечно-сосудистых, онкологических и др.).

Эти вышеперечисленные качества позволяют использовать шунгит в качестве эффективного материала сорбционного фильтра для очистки сточных вод от органических и хлорорганических веществ (нефтепродуктов, пестицидов, фенолов, поверхностно-активных веществ, диоксинов и др). Шунгит абсорбирует на своей поверхности до 95 % загрязнителей, включая хлорорганические соединения, фенолы, диоксины, тяжелые металлы, радионуклиды и др., устраняет мутность и цветность воды и придает воде хорошие органолептические качества, одновременно насыщая ее микро- и макроэлементами (таблица 4). Адсорбционная активность шунгита по фенолу составляет 14 мг/г; по термолизымым смолам – 20 мг/г; по нефтепродуктам более – 40 мг/г [22]. В модельных экспериментах показано, что в воде, содержащей тяжелые металлы (медь, кадмий, ртуть, свинец), бор, фенол и бензол в концентрациях в 10–50 раз превышающих ПДК, после обработки шунгитом в стационарных, либо динамических условиях на фильтровальных установках из шунгита, содержание этих загрязнителей снижается ниже установленных нормативными документами уровней. При этом в воду не поступают каких-либо токсичных элементов из шунгитовых сорбентов.

Таблица 4

Показатели эффективности минеральных фильтров на основе шунгита

№	Вид загрязнения	Степень очистки, %
1	Железо	95
2	Цинк	80
3	Свинец	85
4	Медь	85
5	Цезий	90
6	Стронций	97
7	Радионуклиды	90
8	Фтор	80
9	Аммиак	90
10	Хлорорганические соединения	85
11	Фенолы	90
12	Диоксины	97
13	Яйца гельминтов	90
14	Запах	85
15	Мутность	95

Кроме этого, шунгит благодаря сорбционной активности по отношению к патогенной микрофлоре, имеет выраженные бактерицидные свойства, что позволяет проводить эффективное обеззараживания питьевой воды этим минералом в водоподготовке и водоочистке. Отмечена его бактерицидная активность по отношению к патогенным сапрофитам, и простейшим. Имеются данные, что после пропускания воды, содержащей кишечную палочку, через шунгит наблюдается почти полное ее удаление (коли-индекс изменяется от 2300 кл/л до 3 кл/л) [23]. Из 1785 кл/л простейших (инфузории, коловратки, ракообразные) в исходной воде после обработки шунгитом, наблюдались лишь единичные экземпляры (5 кл/л).

Шунгит можно использовать в подготовке питьевой воды в проточных системах любой производительности промышленного и бытового назначения, а также в колодцах с целью улучшения качественных характеристик воды и для придания воде полезных свойств. Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе шунгита с активированным углем или с цеолитом с возможной последующей регенерацией сорбентов [24, 25]. При добавлении в систему очистки к шунгиту других природных сорбентов (кремь, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами. Вода, пропущенная через шунгит или настоянная на шунгите, обладает общим оздоравливающим воздействием на организм, уменьшает раздражения кожи, зуд, аллергические сыпи, эффективна при вегето-сосудистой дистонии и заболеваниях суставов, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, камнях в почках и других заболеваниях [26].

Другие области практического применения шунгита

Электропроводящие свойства шунгитовых пород [27] позволяют создавать на их основе новые электропроводные материалы, обладающие радиоэкранирующими и радиопоглощающими свойствами (снижать уровни электромагнитных излучений частотой 10–30 ГГц и электрических полей с частотой 50 Гц). Они также позволяют создавать электропроводные краски, бетоны, асфальты, отделочные материалы, штукатурные растворы и др. На основе этих материалов разработаны электронагреватели, созданы новые перспективные экологически чистые строительные материалы и др.

Наличие в шунгите фуллерено-подобных молекул открывает перспективы его дальнейшего использования в различных отраслях промышленности – в машиностроении для производства различных минеральных добавок и смазок, в строительстве – в качестве кирпича или композита в штукатурных смесях, при создании экранирующих помещений, для защиты от воздействия различного рода излучений, в электроснабжении, в виде красок, которые позволяют получать электропроводные поверхности и др. [28]. Лимитирующим фактором при этом остается чрезвычайно низкий процент содержания фуллеренов в шунгите (до 0,001 масс. %) [29].

Шунгит, благодаря своей структуре и многокомпонентным составом образующих его элементов обладает и высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, широким спектром сорбционных и каталитических свойств. Это позволяет эффективно использовать этот минерал в различных окислительно-восстановительных процессах: в т.ч. в металлургии, в доменном производстве литейных высококремнистых чугунов (1 тонна шунгита заменяет 1,3 тонны кокса), в производстве ферросплавов, в производстве фосфора, в производстве карбида (SiC) и нитрида (Si_3N_4) кремния и др. [30].

На основе шунгита создаются препараты, обладающие выраженной биологической активностью. Применение их в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок способствует снижению кислотности почвы и сохранению влажности в 2–2,5 раза дольше, чем на участках без шунгита, что оказывает положительное влияние на продуктивность продуктивность сельскохозяйственных культур.

При диспергировании шунгитов получают тонкодисперстные порошки, хорошо смешивающиеся с органическими и неорганическими веществами. Это свойство шунгитовых порошков позволяет использовать их в качестве черного пигмента красок на различной основе (масляных и водных), наполнителей полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, фторопласта), заменителей технического углерода в составе резин, а также в качестве сорбента.

Получаемый из шунгита искусственный пористый материал шунгизит применяется в качестве теплоизоляционного материала и наполнителя для легких бетонов (шунгизитбетон).

Заключение

Природный фуллеренсодержащий минерал шунгит может найти дальнейшее применение во многих отраслях науки и техники и рассматривается как альтернатива активированному углю в качестве природного минерального сорбента для решения проблемы водоснабжения, очистки и обеззараживания воды в городских и бытовых условиях, а также промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, хлорорганических соединений и тяжелых металлов, в подготовке воды ТЭЦ, бассейнов, колодцев и др.

Эффективность использования шунгита объясняется высоким спектром ценных свойств (сорбционные, каталитические, восстановительные, бактерицидные, электропроводные), высокой экологичностью, невысокой стоимостью материалов на основе шунгита и технологий его получения и обработки, наличием обширной отечественной сырьевой базы, способствующей более широкому освоению шунгита и разнообразных материалов на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volkova I. B., Bogdanov M. V. Petrology and genesis of the Karelian shungite-high rank coal // *Int. J. Coal Geol.* 1986. V. 6. P. 369–79.
2. Парфенева Л. С., Волконская Т. И., Тихонов В. В. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // *Физика твердого тела.* 1994. Т. 36. № 4. С. 1150–1153.
3. Ignatov I., Mosin O. V. The structure and composition of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research.* 2013. V. 6. № 11–12. P. 9–21.
4. Медведев П. В., Ромашкин А. Е., Филиппов М. М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород / в кн.: *Геология и полезные ископаемые Карелии.* КарНЦ РАН: Петрозаводск, 1998. Вып. 10. С. 120–128.
5. Кибардин Г. М. Шунгит и его целебные свойства. М.: Амрита-Русь, 2010. 48 с.
6. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // *Докл. Акад. Наук СССР.* 1994. Т. 337. № 6. С. 800–803.
7. Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М., Юрковский И. М., Самойлов В. С. Субмикропористая структура шунгита // *Химия твердого топлива.* 1978. № 3. С. 17–21.
8. Голубев Е. А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // *Труды междун. симп. "Углеродсодержащие формации в геологической истории".* Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106–110.
9. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature.* 1985. V. 318. P. 162–168.
10. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94–102.
11. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / *Инженерно-физический журнал.* 2001. Т. 76. № 6. С. 25–28.
12. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода. // *Успехи физических наук.* 1995. № 9. С. 32–36.
13. Antonov A. Research of the nonequilibrium processes in the area in allocated systems. Diss. thesis doctor of physical sciences. Sofia: Blagoevgrad, 2005. p. 1–255.
14. Luck W., Schiöberg D., Ulrich S. Infrared investigation of water structure in desalination membranes. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1980. V. 2. № 76. P. 136–147.
15. Ignatov I., Mosin O.V. Structural mathematical models describing water clusters // *Journal of Mathematical Theory and Modeling.* 2013. V. 3. № 11. P. 72–87.
16. Ignatov, I., Mosin, O. V. (2014) The Structure and Composition of Carbonaceous Fullerene Containing Mineral Shungite and Microporous Crystalline Aluminosilicate

- Mineral Zeolite. Mathematical Model of Interaction of Shungite and Zeolite with Water Molecules, *Advances in Physics Theories and Applications*, V. 28, P. 10-21.
17. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины: Сб. статей. Спб.: Росток, 2005. С.195–268.
 18. Andrievsky G. V., Bruskov V. I., Tykhomyrov A. A., Gudkov S. V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures *in vitro* and *in vivo* // *Free Radical Biology & Medicine*. 2009. V. 47. P. 786–793.
 19. Панов П. Б., Калинин А. И., Сороколетова Е. Ф., Кравченко Е. В., Плахотская Ж. В., Андреев В. П. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. с.103.
 20. Горштейн А. Е., Барон Н. Ю., Сыркина М. Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Изв. вузов, химия и химич. технология. 1979. Т. 22. № 6. С. 711–715.
 21. Рожкова Н. Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3–5 октября 2006 г.) / под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. с. 126.
 22. Калинин Ю. К. Экологический потенциал шунгита. Сб. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3–5 октября 2006 г.) / под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. с. 5–10.
 23. Хадарцев А. А., Туктамышев И. Ш. Шунгиты в медицинских технологиях // Вестник новых медицинских технологий. 2002. Т. 9. № 2. С. 83–86.
 24. Подчайнов С. Ф. Минерал цеолит – умножитель полезных свойств шунгита // Сб. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3–5 октября 2006 г.) / под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 6–74.
 25. Mosin O. V., Ignatov I. The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9–21.
 26. Куликова В. Лечение шунгитом. Москва: Центрполиграф, 2006. 126 с.
 27. Парфеньева Л. С. Электропроводность шунгитового углерода // ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. – С. 234–236.
 28. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Сб. научн. трудов междунар. симпозиума “Фуллерены и фуллереноподобные структуры”: 5–8 июня 2000, Минск: БГУ, 2000. С. 63–69.
 29. Мосин О. В. Новый природный минеральный сорбент – шунгит // Сантехника. 2011. № 3. С. 34–36.
 30. Мосин О. В., Игнатов И. Состав и структурные свойства фуллеренсодержащего минерала шунгита // Нано и микросистемная техника. 2013. Т. 1. С. 32–40.

Рецензент: д-р, канд. хим. наук Г. Тыминский, председатель Европейского научного общества (ЕНО), Sutestr. 50A, 30659 Hannover, Deutschland.

Ignat Ignatov

Scientific-Research Centre of Medical Biophysics (SRCMB)

Bulgaria, Sofia

E-mail: mbioph@dir.bg

Oleg Mosin

Moscow State University of Applied Biotechnology

Russia, Moscow

E-mail: mosin-oleg@yandex.ru

Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite. Mathematical model of interaction of shungite with water molecules

Abstract: In present paper the composition and structural properties of amorphous, uncrystalized, fullerene analogous carbon containing natural mineral – shungite (fullerene content 0,01 mass.%) from Zazhoginskoe mineral deposit in Karelia (Russian Federation), possessing high adsorbtion, catalitic and bactericidal activity are submitted. There are given data about nanostructure, obtained with the using of scanning electronic microscopy (SEM), IR-spectrometry (NES and DNES-method), as well as composition and physical chemical properties of this mineral. The values of average energy ($\Delta E_{H...O}$) of hydrogen H...O-bonds among individual molecules H_2O measured with respect to the zeolite and shungite after the treatment of these minerals with water compiled - 0,1137 eV for shungite and -0,1174 eV for zeolite. The calculation of average energy ($\Delta E_{H...O}$) of hydrogen bonds for shungite with using DNES method compiles $+0,0025 \pm 0,0011$ eV and for zeolite $-1,2 \pm 0,0011$ eV. This result suggests the restructuring of $\Delta E_{H...O}$ values among H_2O molecules with a statistically reliable increase of local maximums in DNES-spectra. Based on the experimental data are demonstrated the prospects of using shungite, possessing high absorption, catalytic and bactericidal activity, as an adsorbent in water-treatment, water purification, and other industries.

Keywords: Mineral; sorbent; shungate; nanostructure; fullerenes.

Identification number of article 12TVN214

REFERENCES

1. Volkova I. B., Bogdanov M. V. Petrology and genesis of the Karelian shungite-high rank coal // *Int. J. Coal Geol.* 1986. V. 6. P. 369–79.
2. Parfen'eva L. S., Volkonskaja T. I., Tikhonov V. V. Thermal conductivity, specific heat and thermopower shungite carbon // *Solid State Physics.* 1994. V. 36. № 4. P. 1150–1153.
3. Ignatov I., Mosin O. V. The structure and composition of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research.* 2013. V. 6. № 11–12. P. 9–21.
4. Medvedev P. B., Romashkin A. E., Philippov M. M. Priroda ishodnogo organicheskogo vechestva I osobennosti mikrostrukturi kremnistih shungitovih porod / *Geologiya I poleznie iskopaemie Karelii.* Karelian NC RAN: Petrozabodsk, 1998. Issue 10. C. 120–128.
5. Kibardin G. M. Shungit i ego celebre svoistva. M.: Amrita-Rus, 2010. 48 s.
6. Jushkin N. P. Globular supramolecular structure shungite: data scanning tunneling microscopy // *Reports. Acad. Science USSR.* 1994. Vol. 337, № 6. P. 800–803 [in Russian].
7. Kasatochkin V. I., Elizen V. M., Melnichenko V. M., Yurkovsky I. M., Samoilov V. S. Submikroporous structure of shungites // *Solid Fuel Chemistry.* 1978. № 3. P. 17–21.
8. Golubev E. A. Local supramolecular structures shungite carbon // in *Proceedings of the Int. Symp. "Carbon-formation in geological history"*, Petrozavodsk: Publishing House of the Karelian Research Center, Russian Academy of Sciences. 2000. P. 106–110 [in Russian].
9. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature.* 1985. V. 318. P. 162–168.
10. Reznikov V. A., Polehovskiy Y. S. Shungite amorphous carbon – the natural environment of fullerene // *Technical Physics Letters.* 2000. V. 26. № 15. P. 689–693.
11. Shpileuski M. E., Shpileuski E. M., Stelmach V. F. Fullerenes and fullerene-like structures / *Journal of engineering physics and thermophysics.* 2001. V. 76. № 6. P. 25–28.
12. Eletsii A.V., Smirnov B. M. Fullerenes and carbon structures // *Uspekhi physicheskikh Nauk.* 1995. № 9. s. 32–36.
13. Antonov A. Research of the nonequilibrium processes in the area in allocated systems. Diss. thesis doctor of physical sciences. Sofia: Blagoevgrad, 2005. p. 1–255.
14. Luck W., Schiöberg D., Ulrich S. Infrared investigation of water structure in desalination membranes. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1980. V. 2. № 76. P. 136–147.
15. Ignatov I., Mosin O.V. Structural mathematical models describing water clusters // *Journal of Mathematical Theory and Modeling.* 2013. V. 3. № 11. P. 72–87.
16. Ignatov, I., Mosin, O. V. (2014) The Structure and Composition of Carbonaceous Fullerene Containing Mineral Shungite and Microporous Crystalline Aluminosilicate

- Mineral Zeolite. Mathematical Model of Interaction of Shungite and Zeolite with Water Molecules, *Advances in Physics Theories and Applications*, V. 28, P. 10-21.
17. Piotrowski L. B. Fullerenes in biology and medicine: problems and prospects // *Fundamental Directions of Molecular Medicine: articles*. SPB.: Rostock, 2005. s.195-268.
 18. Andrievsky G. V., Bruskov V. I., Tykhomyrov A. A., Gudkov S. V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures *in vitro* and *in vivo* // *Free Radical Biology & Medicine*. 2009. V. 47. P. 786–793.
 19. Panov P. B., Kalinin A. I., Sorokoletova E. F., Kravchenko E. V., Plahotskaya Z. V., Andreev V. P. Shungites use for purifying drinking water. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, 2007. s.103.
 20. Gorshteyn A. E., Baron N. Y., Syrkina M. L. Adsorption properties of shungites // *Izv. Vysshikh Uchebn. Zaved. Khimia i Khim. Technol.* 1979. V. 22. № 6. P. 711–715 [in Russian].
 21. Rozhkova N. N. Change of shungites properties due to the interaction with water. Shungites and human safety // *Materials of the first All-Russian scientific-practical conference (3-5 October 2006)* / ed. Y. K. Kalinin. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, 2007. s. 126.
 22. Kalinin Y. K. Shungite ecological potential. Shungites and human safety // *Materials of the first All-Russian scientific-practical conference (3-5 October 2006)* / ed. Y. K. Kalinin. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, 2007. s. 5-10.
 23. Khadartsev A. A., Tuktamyshev I. S. Shungites in medical technologies // *Vestnik novih medicinskih tehnologij*. 2002. T. 9. № 2. s. 83-86.
 24. Podchaynov S. F. Mineral zeolite – a multiplier of useful properties shungite. Shungites and human safety, in *Proceedings of the First All-Russian scientific-practical conference (3–5 October 2006)* / Ed. J. K Kalinin. Petrozavodsk: Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences. 2007. P. 6–74 [in Russian].
 25. Mosin O. V., Ignatov I. The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9–21.
 26. Kulikova V. Treatment shungite. Moscow: Tsentrpoligraf, 2006. 126 s.
 27. Parfen'eva L. S. Electrical conductivity of shungite carbon // *Solid State Physics*. 1994. Vol. 36. № 1. P. 234–236.
 28. Rozhkov N. N., Andrievskii G. V. Fullerenes in shungite carbon // *Proc. Nauchn. Intern works. symposium “Fullerenes and fullerene-like structures”*: 5-8 June 2000, Minsk: BSU, 2000. s. 63-69.
 29. Mosin O. V. Novij prirodnyi mineralnyi sorbent – shungit // *Santechnika*. 2011. № 3. s. 34–36.
 30. Mosin O. V., Ignatov I. Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite // *Journal of nano and microsystem technique*. 2013. V. 1. P. 32–40 [in Russian].