

Шунгит

ru.wikipedia.org/wiki/Шунгит

Шунги́т, устар. синоним «**аспидный камень**», «**пробирный камень**», **лидит** или **парагон**^[1] — докембрийская горная порода, занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. Встречаются разновидности шунгита чёрного, тёмно-серого и коричневого цвета^{[2][3]}.



Образцы шунгитовой породы

Шунгит образовался из органических донных отложений — сапропеля. Эти органические осадки, прикрываемые сверху всё новыми наслоениями, постепенно уплотнялись, обезвоживались и погружались в глубины земли. Под влиянием сжатия и высокой температуры шёл медленный процесс метаморфизации. В результате этого процесса образовался расплывённый в минеральной матрице аморфный углерод в виде характерных именно для шунгита глобул.

Первые эпизодические описания горных пород «чёрной Олонецкой земли» были предприняты в 1792 году академиком Николаем Озерецковским и в 1848 году штабс-капитаном Корпуса горных инженеров Н. К. Комаровым.

В 1877 году Александр Иностранцев определил породу как новый крайний член в ряду природных некристаллических углеродов, не являющихся каменным углем и дал название — **шунгит** по названию заонежского села Шуньга, где порода впервые была обнаружена и действовала штольня.

В 1928—1937 годах на базе созданного государственного треста «Шунгит» осуществлялось изучение шунгитовых пород как предполагаемых аналогов горючих углей, были проведены первые структурные исследования.

Чистый шунгит встречается в природе довольно редко, в основном в виде тонких, до 30 см шириной, прожилков. Чаще он присутствует в качестве примеси в шунгитовых сланцах и доломитах, распространённых по всему Заонежью — от Гирваса на западе до Толвуи и Шуньги на востоке.

Основные запасы шунгитов находятся в Карелии на территории Заонежского полуострова и вокруг северной оконечности Онежского озера, промышленная их ценность определена наиболее полно для месторождений «Шуньгское».

«Мягрозерское», «Нигозерское», «Максово» и «Загоино», а также «Турастамозерское» (Медвежьегорский район). Прогнозные ресурсы по всем месторождениям составляют около 1 млрд тонн.

К настоящему времени разведано Коксуйское месторождение в Казахстане с подтверждённым запасом 49 млн тонн.

Цвет чёрный, тёмно-серый, коричневый. Твёрдость — 3,5 — 4. Излом ступенчатый, раковистый. Плотность — 1,80-2,84 г/см³ в зависимости от состава; пористость — 0,5-5 %; прочность на сжатие 100—276 МПа; модуль упругости (E) — 0,31×10⁵ МПа. Электропроводен, электропроводность — (1-3)×10³ См/м; теплопроводность — 3,8 Вт/м·К. Среднее значение коэффициента теплового расширения в интервале температур от +20 до +600 °С — 12×10⁻⁶ К⁻¹. Теплотворная способность 7500 ккал/кг^[4].

Порода обладает сорбционными и каталитическими свойствами^[5].

Твёрдое шунгитовое вещество представляет собой смесь разнообразных углеродных аллотропов, чьи кристаллические решётки соединены аморфным углеродом^[6].

Различают две разновидности:

1. Блестящая разновидность
 - C₆₀ = 94 %
 - O, N = 1,9 %
 - H = 0,8 %
 - зольность = до 2,2 %
2. Матово-серая разновидность
 - C₆₀ = 64 %
 - O, N = 3,5 %
 - H = 6,7 %
 - зольность = до 3,3 %

№	Элемент, Компонент	Формула компонента	Содержание % массы
1	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	4,05
2	Оксид железа (III)	Fe ₂ O ₃	1,01
3	Оксид железа (II)	FeO	0,32
4	Оксид калия	K ₂ O	1,23
5	Оксид кальция	CaO	0,12
6	Оксид кремния	SiO ₂	36,46
7	Оксид магния	MgO	0,56

8	Оксид марганца	MnO	0,12
9	Оксид натрия	Na ₂ O	0,36
10	Оксид титана	TiO ₂	0,24
11	Оксид фосфора	P ₂ O ₃	0,03
12	Барий	Ba	0,32
13	Бор	B	0,004
14	Ванадий	V	0,015
15	Кобальт	Co	0,00014
16	Медь	Cu	0,0037
17	Молибден	Mo	0,0031
18	Мышьяк	As	0,00035
19	Никель	Ni	0,0085
20	Свинец	Pb	0,0225
21	Сера	S	0,37
22	Стронций	Sr	0,001
23	Углерод	C	26,26
24	Хром	Cr	0,0072
25	Цинк	Zn	0,0067
26	Вода	H ₂ O	2,18
27	Потеря при прокаливании	ППП	32,78

В золе шунгита (как и у всех природных углей и битумов, содержащих примеси) содержится ванадий, никель, молибден, медь и др. Благодаря относительной легкости получения разнообразных углеродных аллотропов, шунгит категоризирован как перспективный материал для развития нанотехнологий и является объектом изучения в институтах нанотехнологий^{[7][8]}.

Шунгит содержит как твёрдый углерод, так и значительные количества оксида кремния; оба эти компонента в нём представлены весьма химически активными формами. В связи с этим он может быть использован в металлургии как

восстановитель и — одновременно — как SiO₂-содержащий флюс и источник кремния (например, при производстве чугуна, феррохрома, ферросиликохрома или карбида кремния)^[9].

Другая область применения — строительство^[10]. Полированные плиты смоляно-чёрного цвета с редкими белыми прожилками, не тускнеющие со временем, украшают интерьеры Исаакиевского и Казанского соборов в Санкт-Петербурге и станции Московского метрополитена. В современной строительной индустрии шунгит используется также для производства шунгизита — лёгкого заменителя бетона.

Изделиям, пастам и фильтрам на основе шунгита приписывается лечебное воздействие, которое научно не доказано.

Шунгизит — искусственный пористый материал, получаемый при обжиге шунгитсодержащих пород. Шунгизит используется в качестве заполнителя для лёгких бетонов (шунгизитобетон) и в качестве теплоизоляционной засыпки.

Шунгиты Турастамозерского месторождения по качеству сырья наиболее перспективны для производства шунгизита. Насыпная объемная масса шунгизита из сланцев Турастамозерского месторождения в среднем менее 350 кг/м³, а по отдельным блокам даже менее 250 кг/м³ (высшая категория качества).

Шунгитовое вещество, C_{me} , считается органическим веществом в очень высокой стадии метаморфизма. Его стандартный состав очень прост и включает элементарный углерод в количестве $C_{60}=98,6-99,6$ масс. % со следами N, O, S и H. Обычное содержание (N+O)=0,15-0,90 %; H=0,15-0,50 %; S=0,20-0,83 %. Плотность шунгитового вещества обычно лежит в пределах 1,8-2,0 г/см³. Поскольку содержание углерода в шунгитовом веществе близко к 100 %, то при классификации пород зачастую не различают C и C_{me} .

Классифицировать породы принято по массовому содержанию углерода, определяемому по характеристикам горения (остаточной зольности, количеству выделяющегося CO₂ и других летучих веществ). В этой связи различают пять разновидностей шунгитов. В шунгите-V углерода $C_{60}<10$ %, так что фактически это шунгитсодержащая порода; в шунгите-IV $C_{60}\sim 10-20$ %; шунгите-III $C_{60}\sim 20-35$ %; в шунгите-II $C\sim 35-80$ %; наконец, шунгит-I содержит $C_{60}>95-98$ %, то есть почти полностью состоит из шунгитового вещества.

Вторым основным компонентом шунгитов является главная составляющая горных пород, то есть SiO₂, представленная обычно в виде кварца или в составе различных силикатных образований. В целом шунгитовые породы имеют разнообразный минеральный состав, куда входят карбонаты, алюмосиликаты и т. д., причем обращает на себя внимание однородность перемешивания веществ, составляющих шунгиты.

Надежно установлено, что твёрдый углерод шунгитов выстроен соединенными между собой глобулами, то есть частицами шаровой в основном формы. Диаметр шунгитовых глобул порядка 10 нм. Такое строение уникально, поскольку не наблюдается ни в каких других объектах естественного твёрдого углерода. При этом у исследователей шунгитов к настоящему времени пока не выработано общепризнанных взглядов на природу углеродных глобул, их структуру, способ объединения. Причиной является отсутствие единой точки зрения на тип исходного органического вещества и протошунгитового материала, на процесс его карбонизации, на термодинамические характеристики среды преобразования, на особенности возникновения и эволюции крупных шунгитовых геологических структур и т. д. Иначе говоря, нет ясного представления о том, что такое шунгиты вообще и из чего они образовались. Все это не позволяет в отличие от других представителей природного твёрдого углерода уверенно судить о возможных источниках и механизмах возникновения в естественной среде твёрдого углерода данного типа и не даёт также в достаточно полной мере оценить потенциальные возможности шунгитов для практических применений. Поэтому многие специалисты до сих пор считают шунгиты научной загадкой. Как следствие, на тему шунгитов в ненаучной среде нередко возникают необоснованные фантазии и спекуляции.

В монографии^[11] собраны и проанализированы практически все известные основные факты и модельные представления о шунгитах. Рассмотрена реальная ситуация с практическим применением пород.

Показано, что наиболее распространённую сапропелевую точку зрения на происхождение шунгитов очень трудно (практически невозможно) согласовать с их структурой, составом, физико-химическими свойствами, геологией месторождений, возрастом пород (2 млрд лет), с историей появления и развития жизни на Земле, с многими другими данными.

Представлено обоснование того, что основа структуры шунгитового углерода, то есть шунгитовые глобулы, идентичны сажевым частицам. Данное обстоятельство и целый ряд других фактов позволяют сделать вывод о том, что углерод шунгитов возник в результате формирования огромных сажевых массивов в природных процессах разгрузки и термического преобразования (пиролиза, неполного сгорания) гигантских скоплений первичного углеводородного сырья преимущественно в виде природного газа, то есть метана. Выход глубинных углеводородов был обусловлен или сочетался с активной вулканической деятельностью, которая, как известно, имела место в Карелии в период возникновения пород. Поскольку для сажеобразования из метана характерно интенсивное синтезирование тяжёлых смолистых углеводородов, постольку протошунгитовое углеродное вещество представляло собой вязкотекучую композицию сажевых масс с углеводородными связующими веществами, которая со временем окаменела.

Минеральная (неуглеродная) часть пород сформирована в результате того, что выбросы метана и других углеводородов с неизбежностью сопровождались попутными потоками вулканического пепла (и иных взвесей), вулканических газов, гидротерм в

паровой фазе. Такой процесс обеспечил наблюдающуюся высокую степень однородности перемешивания всех компонентов, входящих в состав шунгитовых пород, и определил уровень разбавления метана и итоговое соотношение C_{me} и остальных компонентов шунгитовых пород, в том числе максимальную концентрацию углерода, то есть 80 % в шунгитах-II. Предпосылки для формирования крайне редкого шунгита-I могли создаваться случайными лагунами гетеровеществ в потоках метана или в результате плохого локального перемешивания образовавшегося протошунгитового вещества с сопутствующими неуглеродными составляющими частями.

Преимущественное представительство в породах кремния по сравнению с другими элементами (если не считать углерод) объясняется тем, что в докембрийских высококремнистых породах происхождение кремнезема в областях основного вулканизма обычно связано с глубоко преобразованным вулканическим пеплом (с пепловой седиментацией).

В 2016 году в Петрозаводске появилась улица под названием Шунгитовый проезд^[12].

1. ↑ 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. pp. 786—793.
2. ↑ Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. C60: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. pp. 162—168.
3. ↑ Парфенева (sic) Л. С., Волконская Т. И., Тихонов В. В., Куликова И. Н., Смирнов И. А., Рожкова Н. Н., Зайденберг А. З. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // Физика твёрдого тела. 1994. Т. 36. № 4. С. 1150—1153.
4. ↑ 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.
5. ↑ Парфеньева (sic) Л. С., Смирнов И. А., Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Стефанович Г. Б. Электропроводность шунгитового углерода // Физика твёрдого тела. 1994. Т. 36. № 1. С. 234—236.
6. ↑ Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Инженерно-физический журнал. 2001. Т. 76. № 6. С. 25-28.
7. ↑ Мосин О. В., Игнатов, И. Состав и структурные свойства добываемого в России природного фуллеренсодержащего минерала шунгита//Наноинженерия.2012. № 6. С. 17-23.
8. ↑ Мосин О. В., Игнатов, И. Применение природного фуллеренсодержащего минерала шунгита в строительстве и строительных технологиях // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 6. С. 22-34
9. ↑ Берёзкин В. И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. — СПб.: АРТЭГО, 2013. — 450 с. — ISBN 978-5-91014-051-0

- Шунгит // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4

- доп.). — СПб. (Санкт-Петербург), 1890—1907.
- Иностранцев А. А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода//Горн. журн. 1879, Т.11, 5-6, с. 314—342.
 - П. А. Борисов. Карельские шунгиты. — Петрозаводск. 1956 г. 92 с.
 - Шунгиты Карелии и пути их комплексного исследования. Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. — Петрозаводск, 1975, 240 с.
 - Шунгиты — новое углеродистое сырьё. Под ред. В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккиева. — Петрозаводск, «Карелия», 1984, 182 с.
 - Геология шунгитоносных, вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. — Петрозаводск. — Институт геологии КФАН СССР, — 1982. — 175с.
 - Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002, с. 7-32.
 - Kovalevski V. V., Prikhodko A. V., Buseck P. R. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon, Carbon 2005, Vol 43/2, pp. 401—405.
 - Соловов В. К. Радиоэкранирующие свойства композиционных материалов на основе шунгитовых пород и сооружений из этих материалов, Дисс. канд. техн. наук., — Петрозаводск, 1990, 155 с.
 - V. V. Kovalevski, P. R. Buseck and J. M. Cowley Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study. Carbon 2001, Vol. 39, No. 2, pp. 243—256.
 - N. N. Rozhkova, Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties. E. Osawa (ed.) in Perspectives of Fullerene Nanotechnology, —Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Pub. 2002, 237.
 - Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Карелии: черная олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит. — Петрозаводск, 2004. — 488 с.
 - А. В. Бархатов, В. А. Шеков. Основы стоимостной оценки минерально-сырьевых ресурсов Карелии. 2002, — Петрозаводск, 334 с.
 - Рафиенко В. А. Технология переработки шунгитовых пород. М.: ГЕОС, 2008. — 214 с.
 - Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии / М. М. Филиппов, Ю. Е. Дейнес. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. — 261 с.: ил. 176, табл. 40. Библиогр. 326 назв. ISBN 978-5-9274-0832-0
-