

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА В ВОДОПОДГОТОВКЕ

**О. В. Мосин**

ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет прикладной биотехнологии”,  
Москва, Россия, e-mail: [mosin-oleg@yandex.ru](mailto:mosin-oleg@yandex.ru)

**И. И. Игнатов**

Научно-исследовательский центр медицинской биофизики, София, Болгария  
e-mail: [mbioph@dir.bg](mailto:mbioph@dir.bg)

*В статье рассмотрены состав и структурные свойства аморфного, некристаллизирующегося, 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 сканирующей электронной микроскопии, и физико-химических свойствах этого минерала. Показаны перспективы использования шунгита в качестве сорбента в водоподготовке и водоочистке, а также в других отраслях промышленности и техники.*

*Ключевые слова: шунгит, сорбент, наноструктура, фуллерены, водообработка.*

### **Введение**

Шунгит (по пос. 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 содержанием фуллеренсодержащих 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, как наполнитель резины. Впоследствии обнаружили другие ценные свойства шунгитовых пород – сорбционные, бактерицидные, каталитические, восстановительные, 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 водоподготовке и водоочистке для очистки сточных вод от многих неорганических и органических веществ (тяжелые металлы, аммиак, хлорорганические соединения, нефтепродукты, пестициды, фенолы, поверхностно-активные вещества, и др.). Кроме этого, шунгит обладает ярко выраженной биологической активностью и бактерицидными свойствами.

Высокий спектр свойств шунгитовых пород и уникальная структура природного фуллеренсодержащего минерала шунгита определяет поиск новых областей применения этого минерала в технологиях водоподготовки и водоочистки, что способствует более глубокому изучению структуры шунгита с помощью современных методов анализа. Данная

робота посвящена дослідженню структурних властивостей шунгита і перспективам його використання в водопідготовці.

### Структурні властивості і склад шунгита

По структурі шунгит представляє собою алотропну форму метастабільного вуглерода, що знаходиться на передграфітової стадії углефікації [1]. Крім вуглерода, в склад шунгита, добиваємого з Зажогинського родовища в Карелії, входять  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$  (табл. 1). В продукті, отриманому при термічному обжигі шунгита (шунгизиті) при  $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ , містяться в невеликих кількостях  $\text{V}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$  і інші елементи (табл. 2).

Таблиця 1. Вміст основних компонентів в шунгиті Зажогинського родовища

№	Хімічний елемент, компонент	Вміст, мас. %
1	C	30,0
2	$\text{SiO}_2$	57,0
3	$\text{TiO}_2$	0,2
4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,0
5	$\text{FeO}$	0,6
6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,49
7	$\text{MgO}$	1,2
8	$\text{MnO}$	0,15
9	$\text{CaO}$	0,3
10	$\text{Na}_2\text{O}$	0,2
11	$\text{K}_2\text{O}$	1,5
12	S	1,2
13	$\text{H}_2\text{O}$	1,7

Таблиця 2 Вміст основних компонентів в шунгиті після термообробки при  $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$

№	Хімічний елемент, компонент	Вміст, мас. %
1	C	26,25
2	$\text{SiO}_2$	3,45
3	$\text{TiO}_2$	0,24
4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,05
5	$\text{FeO}$	0,32
6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,01
7	$\text{MgO}$	0,56
8	$\text{MnO}$	0,12
9	$\text{CaO}$	0,12
10	$\text{Na}_2\text{O}$	0,36
11	$\text{K}_2\text{O}$	1,23
12	S	0,37
14	$\text{P}_2\text{O}_3$	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

Продолжение таблицы 2

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 <sub>2</sub> O	0,78
28	Потери при прокаливании	32,78

Физико-химические свойства шунгита достаточно хорошо изучены [2]. Плотность шунгита составляет 2,1–2,4 г/см<sup>3</sup>; 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 м<sup>2</sup>/г.

Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяются на малоуглеродистые (до 5 масс.% С), среднеуглеродистые (5–25 масс.% С) и высокоуглеродистые (25–80 масс.% С) [3]. Сумма (С+SiO<sub>2</sub>) в шунгитах Зажогинского месторождения - в пределах 83–88 масс.% (рис. 1).

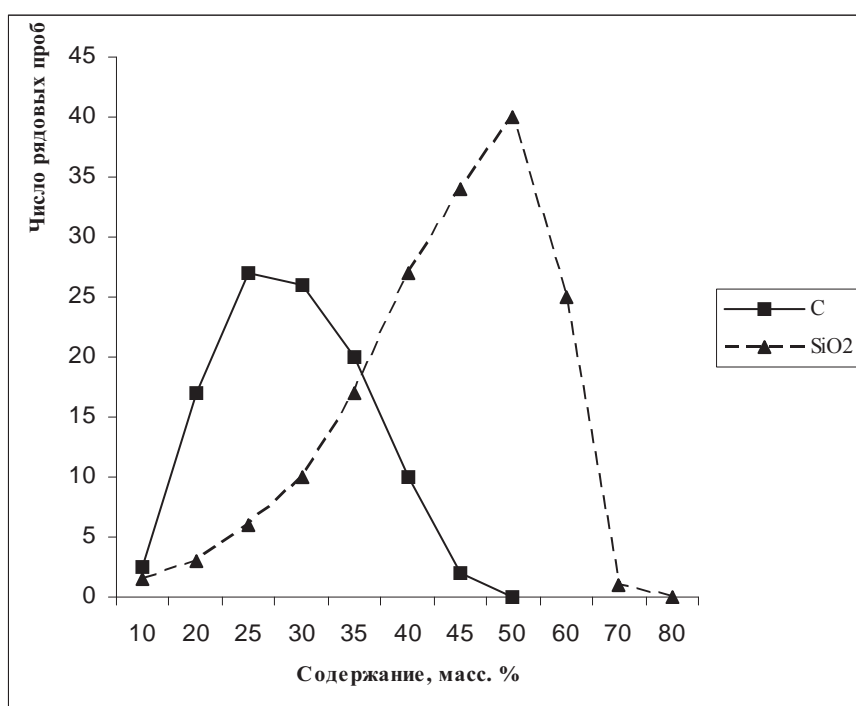


Рис. 1. Распределение (масс.%) углерода С (сплошная линия) и диоксида кремния SiO<sub>2</sub> (пунктирная линия) в рядовых пробах шунгитов из Зажогинского месторождения (Карелия) по данным атомно-эмиссионной спектрофотометрии (АЭС).

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.

Уникальные свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов. Шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперсных кристаллов кварца размерами 1–10 мкм, что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов шунгита методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электронах [4] (рис. 2).

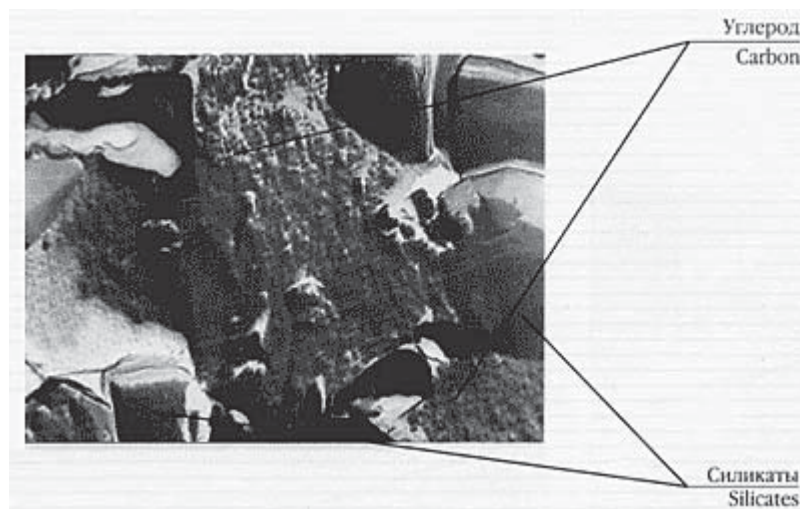


Рис. 2. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе: область сканирования – 100 x 100 мкм, разрешение – 0,3 нм, увеличение – 500000 раз. Стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперстного кварца размерами 1–10 мкм и равномерно распределенный углерод ([4]).

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 как в состоянии, близком как к графиту, так и к газовой саже и стеклоуглероду, т. е. максимально разупорядоченном [5]. Основу шунгитового 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 [6]. Углеродистое вещество шунгитов с выраженной структурной анизотропией проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для кристаллов, образованных молекулами фуллеренов (фуллеритов). Кристалл фуллерита является молекулярным кристаллом, переходной формой между органическим и неорганическим веществом. Фуллерит имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку размером 1,42 нм с 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 г/см<sup>3</sup>, что несколько меньше плотности и шунгита (2,1–2,4 г/см<sup>3</sup>), и графита (2,3 г/см<sup>3</sup>).



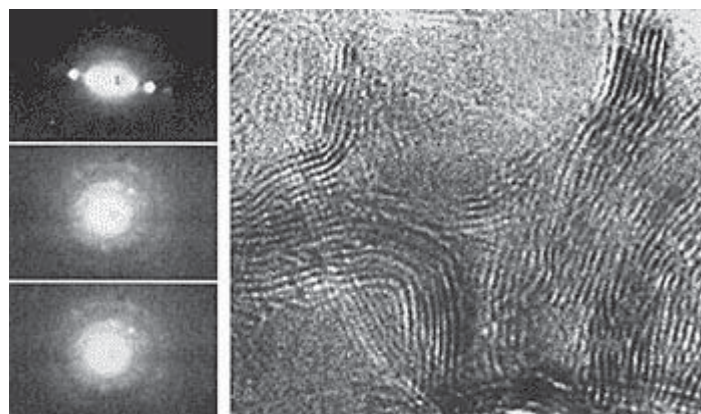


Рис. 3. Нанодифракционная электронограмма углерода шунгита в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул диаметром 10–30 нм, полученная методом РЭМ: электронный зонд – 0,3–0,7 нм, энергия пучка электронов – 100–200 кэВ, радиус пучка – 10 нм. Слева - флуоресцирующие фуллереноподобные сферические глобулы; справа – многослойные фуллереноподобные сферические глобулы с пакетами углеродных слоев при более высоком разрешении [4].

Фуллерены впервые были открыты в 1985 году при лазерном облучении твердого графита [7]. Позже фуллереноподобные 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. %) [8]. Характерной особенностью структуры фуллеренов является то, 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 [9]. 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. 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. Описаны и трубчатые разновидности углеродных фуллереноподобных кластеров – нанотрубки и пленочные формы.

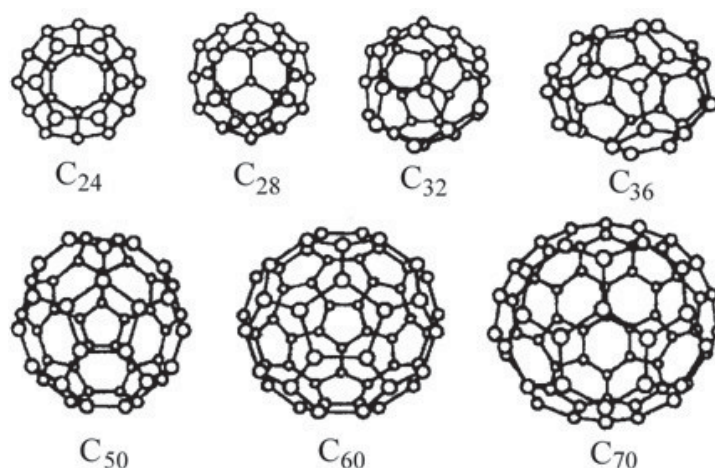


Рис. 4. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным количеством атомов углерода:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ .

Основным препятствием использования искусственно синтезированных фуллеренов является их высокая стоимость, которая варьируется в пределах 100 900 долларов США за грамм в зависимости от их качества и степени чистоты. Поэтому перспективным направлением науки и техники является поиск и разработка новых природных фуллерен-содержащих минералов, каковым и является шунгит.

### **Использование шунгита в водоподготовке**

Широкие перспективы использования 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.

Механизм взаимодействия шунгита с водой окончательно не изучен. Предполагается, что шунгит способен поглощать кислород, активно взаимодействуя с ним, как сильный восстановитель в воде и на воздухе [10]. В этом процессе образуется атомарный кислород, являющийся сильнейшим окислителем и окисляющий адсорбированные на шунгите органические вещества до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , освобождая поверхность шунгита для новых актов адсорбции. Длительное воздействие шунгита по отношению к растворенным в воде катионам металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  объясняется тем, что металлы переводятся каталитически активным шунгитом в форму нерастворимых карбонатов за счет процесса взаимодействия с  $\text{CO}_2$ , который генерируется при окислении органических веществ кислородом [11].

По данным исследований, выполненных во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского, по эффективности шунгит уступает 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 [12].

Исследования антиоксидантных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали [13], 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.). При этом шунгит обладает способностью очищать воду от нефтепродуктов до ПДК сброса воды в водоемы. 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 (табл. 3). Адсорбционная активность шунгита по фенолу составляет 14 мг/г; по термолитным смолам – 20 мг/г; по нефтепродуктам - более 40 мг/г. 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 содержание этих загрязнителей снижается ниже установленных нормативными документами уровней. При этом в воду не поступает каких-либо токсичных элементов из шунгитовых сорбентов.

Таблица 3 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 эффективно обеззараживать питьевую воду 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 (колли-индекс изменяется от 2300 кл/л до 3 кл/л) [14]. Из 1785 кл/л простейших (инфузории, коловратки, ракообразные) в исходной воде после обработки шунгитом наблюдались лишь единичные экземпляры (5 кл/л). Дополнительно к этим качествам шунгит обладает биологической активностью.

Благодаря всем вышеперечисленным свойствам, 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 цеолитом с возможной последующей регенерацией сорбентов [15]. При добавлении в систему очистки к шунгиту других природных сорбентов (кремень, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами.

Имеются научные данные, что 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 [16].

## **Выводы**

Шунгит может рассматриваться как альтернативный активированному углю отечественный природный минеральный сорбент, с помощью которого можно просто и экономично решить проблему водоснабжения и водоочистки во многих проблемных регионах; в очистке городских, бытовых, промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, хлорорганических соединений и тяжёлых металлов, в подготовке воды ТЭЦ, бассейнов, колодцев, в обеззараживании воды и др. Большим преимуществом, открывающим широкие перспективы использования шунгита является то, что шунгит – природный экологически чистый материал с широким спектром полезных свойств. Запасы отечественного шунгита достаточно велики (35 млн. тонн), уровень добычи шунгита – 120 тыс. т. в год, а стоимость его существенно ниже по сравнению с аналогичными сорбентами, что способствует поиску и выработке новых путей дальнейшего использования этого ценного отечественного природного минерала в водоподготовке и водоочистке. При этом эффективность использования шунгита определяется экологичностью, наличием обширной отечественной сырьевой базы, высокой эффективностью устранения загрязнений воды различной природы, кондиционированием воды (обогащение полезными элементами), невысокой стоимостью фильтрующих устройств и технологий, использующих шунгит, по сравнению с мембранными и другими современными методами очистки воды.

## **ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО ФУЛЛЕРЕНВМІЩУЮЧОГО МІНЕРАЛА ШУНГІТА В ВОДОПОДГОТОВЦІ**

**О. В. Мосін**

ФДБОЗ ВПО "Московський державний університет прикладної біотехнології",  
Москва, Росія, e-mail: [mosin-oleg@yandex.ru](mailto:mosin-oleg@yandex.ru)

**I. I. Игнатов**

Науково-дослідницький центр медичинської біофізики, Софія, Болгарія  
e-mail: [mbioph@dir.bg](mailto:mbioph@dir.bg)

*У статті розглянуті склад і структурні властивості аморфного, некристалізуючогося, фуллереноподібного (вміст фуллеренів до 0,01 мас.%) вуглецевміщуючого природного мінерала – шунгита із Зажогінського родовища в Карелії (РФ), що має високу адсорбційну, каталітичну та бактерицидну активність. Наводяться дані щодо наноструктури, одержані за допомогою скануючої електронної мікроскопії, і фізико-хімічних властивостей цього мінерала. Показано перспективи використання шунгита в якості сорбента в водопідготовці та водоочистці, а також в інших галузях промисловості і техніки.*

*Ключові слова: шунгит, сорбент, наноструктура, фуллерени, водообробка.*

## **PERSPECTIVES OF USING NATURAL FULLERENE CONTAINING MINERAL SHUNGITE IN WATER PROSSESSING**

**O. V. Mosin**

Moscow State University of applied biotechnology, Moscow, Russia,  
e-mail: [mosin-oleg@yandex.ru](mailto:mosin-oleg@yandex.ru)

**I. I. Ignatov**

Scientific Research Center of Medical Biophysics, Sofia, Bulgaria, e-mail: [mbioph@dir.bg](mailto:mbioph@dir.bg)

*In present paper the composition and structural properties of amorphous, uncrystallized, fulleren analogous carbon containing natural mineral - shungite, from deposit "Zazhoginskoe" in Karelia (Russian Federation), possessing high absorptional, catalitic and bactericidal activity are submitted. There are given data about nanostructure, obtained with the using of scanning electronic*



*microscopy, and physico-chemical properties of this mineral. Prospects of using shungite as a sorbent in water-processing and water purification and other industries are demonstrated.*

*Key words: shungite, sorbent, nanostructure, fullerenes, water processing.*

#### **Список литературы:**

1. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. — 280 с.
2. Парфенева Л. С. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода / Парфенева Л. С., Волконская Т. И., Тихонов В. В. // Физика твердого тела. — 1994. — Т. 36. № 4. — С. 1150 — 1153.
3. Медведев П. В. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород / Медведев П. В., Ромашкин А. Е., Филиппов М. М. // в кн.: Геология и полезные ископаемые Карелии. КарНЦ РАН: Петрозаводск, — 1998. Вып. 10. — С. 120 — 128.
4. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. Акад. Наук СССР. — 1994. — Т. 337. № 6. — С. 800–803.
5. Касаточкин В. И. Субмикropористая структура шунгита /Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М., Юрковский И. М., Самойлов В. С.// Химия твердого топлива. — 1978. — № 3. — С. 17 — 21.
6. Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода / Труды междунар. симп. "Углеродсодержащие формации в геологической истории". — Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. — С. 106 — 110.
7. Kroto H. W. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene /H. W. Kroto , J. R. Heath , S. C. O'Brien // Nature. — 1985. — V. 318. — P. 162 — 168.
8. Резников В. А. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов /В. А. Резников, Ю. С. Полеховский // Письма в ЖТФ. — 2000.— Т. 26. — Вып. 15. — С. 94 — 102.
9. Шпилевский М. Э. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / М. Э. Шпилевский, Э. М. Шпилевский, В. Ф. Стельмах // Инженерно-физический журнал. — 2001. — Т. 76. № 6. — С. 25 — 28.
10. Горштейн А. Е. Адсорбционные свойства шунгитов / А. Е. Горштейн, Н. Ю. Барон, М. Л. Сыркина // Изв. вузов, химия и химич. технология. - 1979. - Т. 22. № 6. - С. 711 - 715.
11. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы первой всероссийской научно-практической конф., 3–5 октября 2006 г./ под ред. Ю. К. Калинина. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. — с. 126.
12. Панов П. Б. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. / П. Б. Панов, А. И. Калинин, Е. Ф. Сороколетова, Е. В. Кравченко, Ж. В. Плахотская, В. П. Андреев — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. — с.103.
13. Мосин О. В. Новый природный минеральный сорбент – шунгит /О. В. Мосин // Сантехника. — 2011. — № 3. — С. 34 — 36.
14. Экологический потенциал шунгита. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы первой всероссийской научно-практической конф. 3 – 5 октября 2006 г. / под ред. Ю. К. Калинина. - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. - с. 5 - 10.
15. Мосин О. В. Новый природный минеральный сорбент – шунгит /О. В. Мосин // Сантехника. — 2011. — № 3. — С. 34 — 36.
16. Минерал цеолит – умножитель полезных свойств шунгита. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы первой всероссийской научно-практической конф. 3–5 октября 2006 г. / под ред. Ю. К. Калинина. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. — С. 6 — 74.
17. Шунгиты в медицинских технологиях/ Хадарцев А. А., Туктамышев И. Ш. // Вестник новых медицинских технологий. — 2002. — Т. 9. № 2. — С. 83 — 86.