

А. А. Галлеев, М. М. Филиппов*

ПРИРОДА ДЕФЕКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСШИХ АНТРАКСОЛИТОВ ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Введение

Высшие антраксолиты являются углефицированными гетеромолекулярными геополимерами, образованными при совместной полимеризации различных фракций углеводородов (ароматической, нафтовой, парафиновой) и гетеросоединений. Исследование молекулярной структуры высших антраксолитов необходимо как с теоретической, так и с практической точки зрения. Для науки важно выяснить особенности молекулярной организации природных битумов на предграфитовой стадии углефикации, выявить зависимость физико-химических свойств от их структуры. Актуален и практический вопрос: существуют ли возможности применения высших антраксолитов в качестве исходного сырья для разработки новых, более эффективных технологий получения нанокластеров углерода? Такая постановка вопроса вполне современна, поскольку в последнее время появилась потенциальная перспектива обнаружения крупных залежей высших антраксолитов в пределах Онежского синклиория (Карелия).

По молекулярной структуре высшие антраксолиты можно объединить (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Kovalevski et al., 2001) в один класс с широким кругом природных и техногенных углеродистых веществ (кокс, сажа, некоторые виды стеклогуглерода). Известны модели молекулярной структуры антраксолитов: мелкодисперсного графита, графита, турбостратная модель, модель фуллереноподобной глобулы. Судя по данным электронной микроскопии высокого разрешения (Kovalevski et al., 2001), в структуре высших антраксолитов присутствуют деформированные графитоподобные слои, сблокированные в изогнутые пачки, образующие подобие фрагментов изогнутых, взаимно переплетающихся незамкнутых углеродных лент, состоящих из многократно изогнутых пачек графеновых слоев (4–6 нм); средняя толщина пачек определяется параметром L_c (7–18 Å), а длина их относительно прямолинейных участков – L_a (около 25 Å). Ленты в местах пересечения, вероятно, сшиты. Такая структура наиболее характерна для сетчатых полимеров и стеклогуглерода (Фиалков, 1997). В молекулярной структуре высших антраксолитов,

кроме того, есть существенно более короткие отдельные слои, хаотично распределенные в пространстве между лентами. Высшие антраксолиты относятся к неграфитируемым веществам из-за высокой концентрации дефектов структуры, возникающей при полимеризации углеводородов и высокой концентрации гетероэлементов, особенно кислорода, а также из-за некомпланарных структурных элементов, например, искаженных плоскостей конденсированных ароматических колец, которые возникают за счет включенных гетероциклов, нафтовых и парафиновых структур.

Моделирование молекулярной структуры высших антраксолитов на основе рентгеноструктурных данных позволяет предполагать наличие вакансий в графеновых слоях. Этот метод также уверенно фиксирует отличие молекулярной структуры антраксолитов-тектонафтоидов и пиронафтоидов: у тектонафтоидов более высокая степень упорядоченности в графеновом слое и большая дефектность структуры, что, вероятно, обусловлено более высоким содержанием элементов-примесей. Вероятно, гофрированность графитоподобных сеток, наличие трудно графитируемой фазы также можно увязать с присутствием в исходном веществе гетероатомов и металлоорганических соединений.

Высшие антраксолиты обладают электронным типом проводимости и выраженной анизотропией физических свойств, в том числе электрических и диамагнитных. Диамагнитная проницаемость шуньгского антраксолита равна (в ед. 10^{-7} CGS): $\chi_x = 30,0$, $\chi_y = 29,5$, $\chi_z = 40,0$ (Шуньга, ориентированный образец), анизотропия диамагнитной проницаемости, $\Delta\chi = \chi_z - \chi_x = 10 \cdot 10^{-7}$ CGS. Это свидетельствует о том, что углерод преимущественно входит в системы сопряженных связей. У графита анизотропия диамагнитной проницаемости значительно более высокая ($\Delta\chi = 122 \cdot 10^{-7}$ CGS), поскольку составляющая χ по оси, перпендикулярной плоскости ароматических сеток, всегда значительно больше по сравнению с составляющими в плоскости сеток: $\chi_z \gg \chi_x \approx \chi_y$ (χ_z графита = $142 \cdot 10^{-7}$ CGS; $\chi_x = -22 \cdot 10^{-7}$ CGS). Следовательно, абсолютная величина и анизотропия диамагнитной проницаемости высших антраксолитов указывают на то, что его графитоподобные сетки фрагментарны и ориентированы в разных направлениях.

О наличии дефектов молекулярной структуры свидетельствуют и данные рамановской спектроскопии. В спектре шуньгского антраксолита две линии (Beny,

* Казанский университет, г. Казань, akhmet.galeev@ksu.ru.

** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 05-05-97513.

Jehlicka, 1991) около 1580 см^{-1} и 1350 см^{-1} со средней полушириной около 75 см^{-1} . Первая линия интерпретируется как линия графитоподобных структурных элементов, вторая – как линия дефектных элементов. Отношение интегральной интенсивности второй линии к первой равно 1,6 (для графита – около 0), что указывает на большую долю дефектных структур, низкую организацию графеновых слоев, на малые размеры областей когерентного рассеяния. Не исключено, что и коэффициент ароматичности высших антраксолитов менее 1.

Итак, о молекулярной структуре высших антраксолитов имеется достаточно обширная информация, однако сведения о происхождении дефектов структуры, о природе и количестве вакансий практически отсутствуют. Без выяснения этих вопросов невозможно понять механизм преобразования молекулярной структуры при термальном или другого вида воздействии на высшие антраксолиты. В статье рассмотрены возможности метода ЭПР при изучении дефектов молекулярной структуры высших антраксолитов.

О существовании свободных радикалов в органических соединениях и об их образовании в ходе химических реакций стало известно уже в 1900 г. (Gomberg, 1900), а с открытием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) они были обнаружены во многих твердых и жидких природных органических веществах и продуктах их термохимических превращений. В основе метода ЭПР лежит явление резонансного поглощения электромагнитного излучения сверхвысокой частоты в системе магнитных энергетических уровней веществ, помещенных во внешнее постоянное магнитное поле. В магнитном поле напряженности H состояния свободного электрона (спиновый магнитный момент $S = \frac{1}{2}$), соответствующие проекциям спина $M_S = \pm \frac{1}{2}$ на направление магнитного поля, обладают разной энергией: $E = g\beta H M_S$ с разностью между ними $\Delta E = g\beta H$, где $g_e \approx 2,0023$ – фактор спектроскопического расщепления, β – квантовый магнетон Бора. Если к данной системе перпендикулярно постоянному полю приложено дополнительно осциллирующее с частотой ν магнитное поле, то резонансное поглощение энергии этого поля происходит при соблюдении условия: $h\nu = g\beta H$, где h – постоянная Планка. Электроны, связанные в веществе, характеризуются, вообще говоря, различными значениями фактора $g \neq g_e$ и могут образовывать системы с суммарным спином $S > \frac{1}{2}$, как, например, электроны незаполненных оболочек атомов переходных групп. Многочисленные эксперименты показали, что спектр ЭПР природных соединений углерода может быть обусловлен как электронами проводимости (графит) (Ingram et al., 1954), так и неспаренными электронами в составе свободных радикалов (древесный уголь, антрацит) или комплексов переходных металлов (нефть, битум) (Ильясов, 1962; Saraceno et al., 1961). В литературе наиболее полно освещено преобразование ОВ угольного ряда и их парамагнитные свойства, характеризующиеся видом и интенсивностью спектра ЭПР стабильных углеродных радикалов, сопутствующих этим преобразованиям на всех стадиях углефикации, вплоть до графитовой в природных условиях и карбонизации – в лабораторных экспериментах.

Метаморфизм органических веществ битумного ряда всегда связан с глубокой дифференциацией ОВ. Парамагнитные свойства возникают как на начальной стадии разрыва химических связей исходного ОВ, так и при его полимеризации, когда молекулярный вес существенно возрастает, а система сопряженных связей уже достаточно развита, т. е. когда появляются условия для стабилизации неспаренных электронов в составе свободных радикалов. Их концентрация при углефикации природных битумов сначала возрастает (Conard, 1984) и достигает некоторого максимума, а затем необратимо уменьшается, из-за того что на поздних стадиях углефикации преобладают процессы разрушения свободных радикалов над процессами их образования: в озокерите $n \cdot 10^{17}$ сп/г, в керите и антраксолите $n \cdot 10^{19}$, в графите $n \cdot 10^{17}$ сп/г (Гарифьянов, Козырев, 1956). Высшие антраксолиты обладают электронным типом проводимости, а комплексы переходных металлов в них отсутствуют, поскольку при глубоком метаморфизме природных битумов они разрушены, а металлы образуют микроминеральные включения.

Цель данной работы – выявление возможной связи парамагнитных свойств высших антраксолитов с их генезисом. При этом необходимо было уточнить природу наблюдаемых сигналов ЭПР, их зависимость от атмосферы тепловой обработки, температурный диапазон стабильности соответствующих им дефектов структуры.

Объекты исследования – высшие антраксолиты нижнего протерозоя Карелии разных генетических групп: тектонафтоиды (Шуныга), пиронафтоиды (Максово, Зажогоно, Шардонские о-ва) и переотложенные пиронафтоиды, т. е. побывавшие в условиях докембрийского гипергенеза (Нигозеро). По геохимическим данным исходное органическое вещество антраксолитов этих трех групп существенно отличалось. Протобитумы антраксолитов-тектонафтоидов в своем составе содержали относительно много гетеросоединений; пиронафтоиды были существенно обеднены ими и представляли собой, вероятно, преимущественно низкокипящие углеводороды; битумы при перезахоронении (Нигозеро) были частично окислены, возможно, подвергались бактериальной деградации, они насыщены минеральными примесями терригенной природы.

Спектры ЭПР высших антраксолитов

Препараты для исследования истирались в агатовой ступке с петролевым эфиром для устранения влияния анизотропии магнитной восприимчивости и проводящих свойств. Часть препарата нагревалась в течение 30 минут при температуре $100\text{--}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ в печи СУОЛ в воздухе, вакууме и аргоне. Для исключения влияния кислорода на парамагнитные свойства измеренные навески образцов порядка 1 мг, обработанные в кварцевой ампуле при вакууме или в аргоне, переносили в той же кварцевой ампуле с сохранением атмосферы в резонатор спектрометра ПС100.Х с рабочей частотой 9,2 ГГц. Спектры записывались при температуре образца $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различных интервалах магнитных полей. Для измерения g -фактора и интегральной интенсивности линий ЭПР использовался метод внутреннего стандарта.

Сигнал ЭПР препаратов исследуемых образцов, содержащих сравнительно крупные частицы вещества, имеет асимметричную форму, подобную Дайсоновской (Dyson, 1955) линии в металлах, а тщательное измельчение устраняет асимметрию сигнала ЭПР (рис. 1). Аналогичная зависимость формы сигнала от размеров частиц наблюдалась в работе (Petit et al., 1997) для искусственных углеродных нанотрубок и объяснялась уменьшением размеров проводящих частиц до величин, сопоставимых с глубиной скин-слоя. Кроме того, в работе (Petit et al., 1997) отмечено отсутствие температурной зависимости сигнала при охлаждении до криогенных температур, что характерно для сигнала ЭПР свободных носителей заряда в металлах. В общем случае такая форма линии ЭПР может определяться не только высокой электропроводностью образца, но также анизотропией локального окружения парамагнитных центров или макроскопической анизотропией парамагнитной или диамагнитной восприимчивости. Для установления природы наблюдаемых нами сигналов ЭПР были проведены измерения спектров при низких температурах.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР антраксолита (Шуныга) и график изменения интенсивности сигнала от температуры. Возрастание интенсивности с понижением температуры в согласии с законом Кюри-Вейсса для парамагнетиков позволяет считать, что

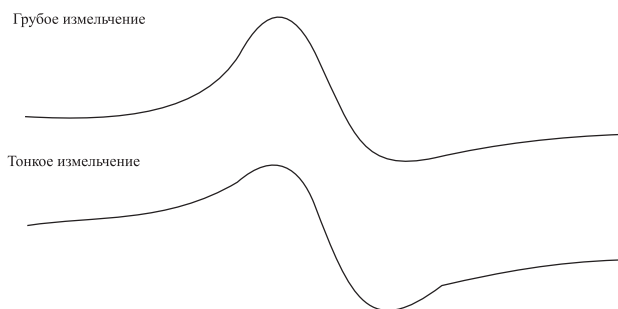


Рис. 1. Зависимость формы линии ЭПР от степени измельчения порошкового препарата антраксолита (Шуныга)

основной вклад в сигнал ЭПР антраксолитов вносят неспаренные электроны в составе свободных радикалов, а несимметричность линии ЭПР, наблюдаемая в грубо истертых препаратах, обусловлена анизотропией диамагнитной восприимчивости.

В антраксолитах месторождения Шуныга интенсивная линия ЭПР ($7,2 \cdot 10^{19}$ сп/г) свободных радикалов лоренцевой формы с $g = 2,0024$ и $\Delta H = 8$ Гс наблюдается в исходном состоянии и при термообработке на воздухе при 350°C . После нагрева до 600°C интенсивность линии уменьшается до $4 \cdot 10^{19}$ сп/г, а ширина линии увеличивается до 24 Гс. Дальнейшее повышение температуры приводит к уширению линии, падению интенсивности и постепенному исчезновению сигнала (рис. 3). Нагрев в вакууме и в атмосфере аргона вплоть до температуры 600°C приводит к увеличению интенсивности сигнала примерно на 40% от первоначальной. Ширина линии после нагрева при 600°C в вакууме и аргоне, так же как и при отжиге на воздухе, равна примерно 24 Гс. При дальнейшем нагреве антраксолита происходит уширение ($\Delta H = 80$ Гс при 700°C), снижение интенсивности и исчезновение сигнала. Существенно, что по данным измерения спектров рентгеновского отражения, при нагреве образца до 950°C в аргоне межплоскостное расстояние (d_{002}) уменьшается незначительно – с 3,492 до 3,472 Å.

В исходных образцах антраксолитов Зажогинского месторождения и Шардонских островов наблюдается интенсивная линия ($10^{19} \div 10^{20}$ сп/г) лоренцевой формы с $g = 2,0024$ и $\Delta H \sim 50$ Гс, которая уменьшается на порядок после нагрева при 350°C и полностью исчезает после прогрева при 600°C на воздухе. Нагрев образцов в вакууме и аргоне показывает (рис. 4, 5 и 6), что одной из главных причин уширения линий служит кислород, сорбированный в развитой системе открытых пор этих образцов, который также определяет более интенсивное разрушение парамагнитных радикалов и окисление углеродной матрицы по сравнению с шуныгским антраксолитом. Из рис. 7 видно, что удаление кислорода происходит более эффективно в вакууме. При вакуумной обработке шардонского антраксолита линия ЭПР

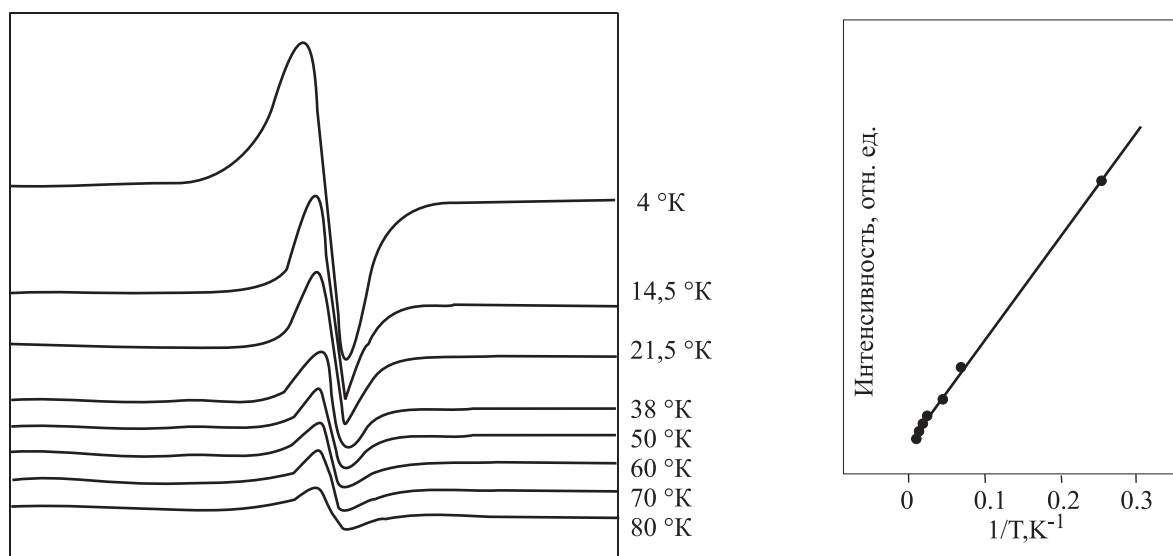


Рис. 2. Температурная зависимость сигнала ЭПР антраксолита (Шуныга)

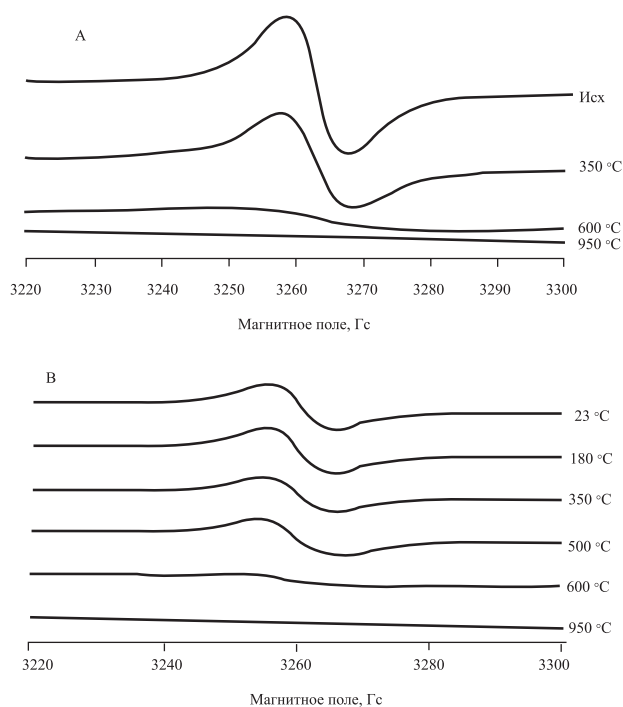


Рис. 3. Изменения в спектре ЭПР антраколита (Шунья), вызванные нагревом на воздухе (А) и в аргоне (В)

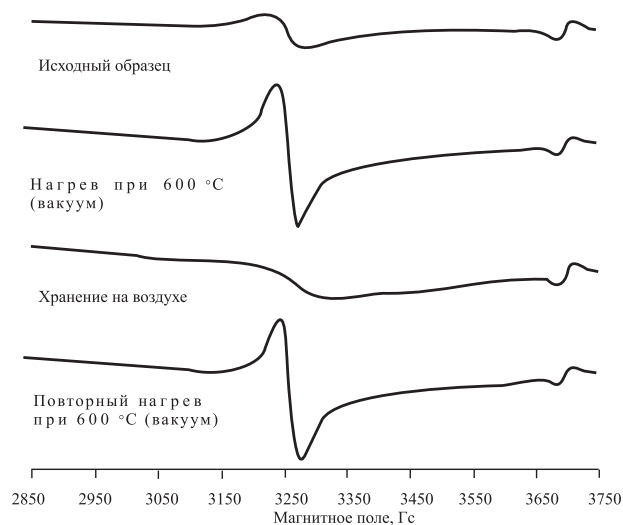


Рис. 4. Влияние обратимой сорбции кислорода в порошковой структуре антраколита на ширину линии ЭПР (Шардонские о-ва)

быстро сужается с ~70 до ~17 Гс уже при комнатной температуре (рис. 7), в то время как в атмосфере аргона минимальная ширина линии ~23 Гс достигается только в интервале термообработки 350–500 °С.

По мере нагревания в аргоне образца Зажогинского месторождения на фоне уменьшающегося по интенсивности широкого сигнала с $g = 2,0024$ и $\Delta H \sim 57$ Гс появляется дополнительный узкий сигнал (рис. 8) аксиального центра с $g_{\perp} = 2,0024$, $g_{\parallel} \approx 2,0001$ и $\Delta H \approx 1,5$ Гс. После нагрева до 600 °С анизотропия данного сигнала вырождается и преобладающей остается узкая изотропная линия ЭПР с $g = 2,0024$. При дальнейшем нагреве до 950 °С сигнал радикалов исчезает.

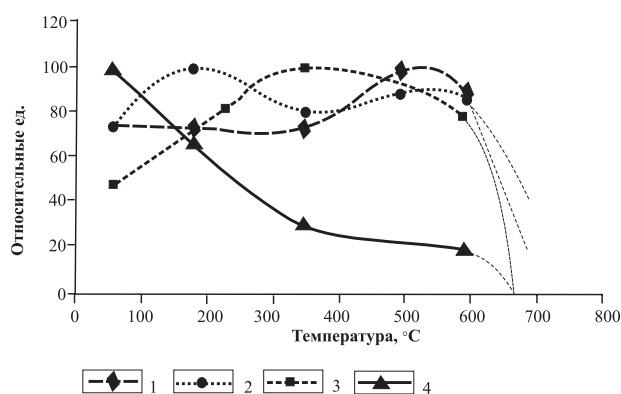


Рис. 5. Изменение интенсивности сигналов ЭПР в зависимости от температуры термической обработки в вакууме:

1 – Шунья, 2 – Максово, 3 – Шардонские о-ва, 4 – Зажогино

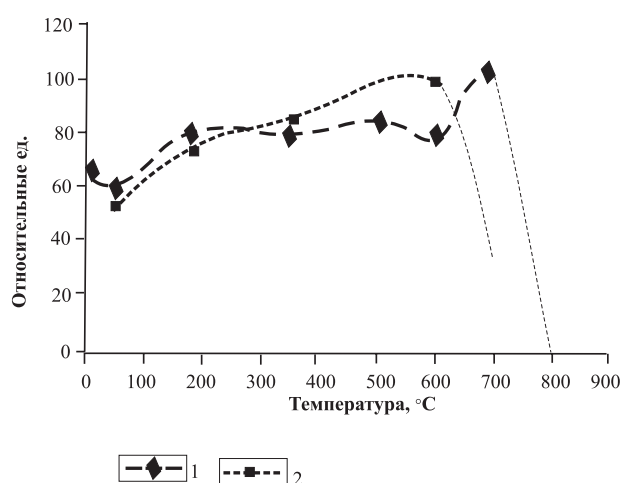


Рис. 6. Изменение интенсивности сигналов ЭПР в зависимости от температуры термической обработки в аргоне:

1 – Шунья, 2 – Шардонские о-ва

В нигозерском антраколите сигнал свободных радикалов не наблюдается ни при каких режимах обработки. Антраколит из месторождения Максово в большей своей части не дает сигнала ЭПР свободных радикалов. Однако в одном из фрагментов этого образца удалось зафиксировать слабый сигнал с характеристиками, подобными шуньгскому антраколиту. В таблице приведены численные значения измеренных параметров для всех образцов. Для максовского антраколита приведены параметры только для одного из фрагментов, без усреднения по всему образцу.

Спектральные характеристики антраколитов

Генетический тип, место отбора образца	Концентрация спинов N, сп/г	Ширина линии ΔH , Гс
Тектонафтоид, Шунья	$8,3 \cdot 10^{19}$	7,9
Пиронафтоид, Зажогино	$2,3 \cdot 10^{18}$	9
Пиронафтоид, Максово	$2,5 \cdot 10^{19}$	40–70
Пиронафтоид, Шардонские о-ва	$7 \cdot 10^{19}$	50–80
Пиронафтоид из зоны докембрийского гипергенеза, Нигозеро	—	—

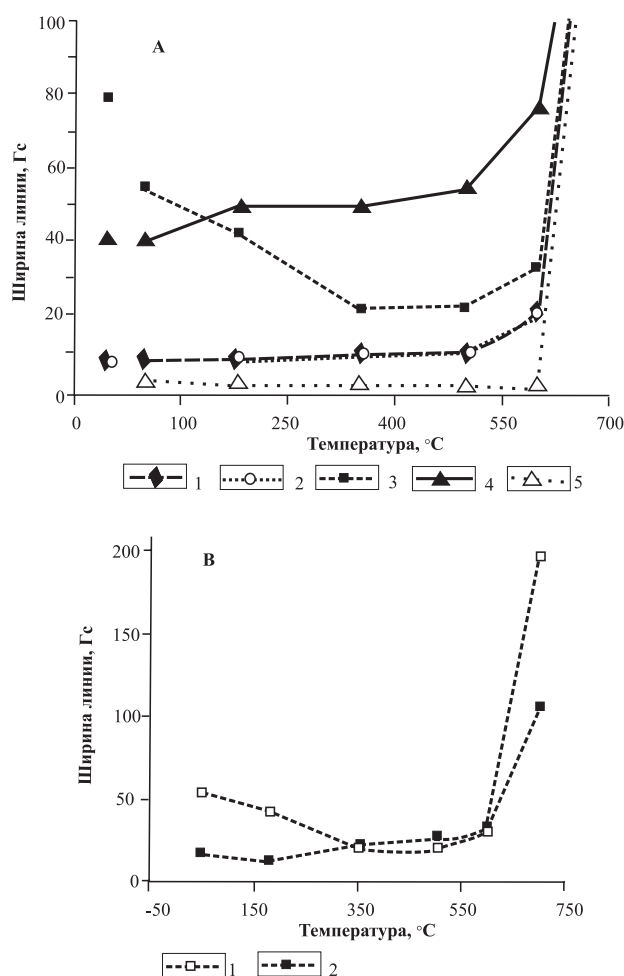


Рис. 7. Изменение ширины линий ЭПР антраксолитов в зависимости от температуры термической обработки в аргоне (А) и влияние атмосферы термообработки на ширину линии углеродного радикала антраксолита Шардонских о-вов (Б):

А: 1 – Шуньга, 2 – Максово, 3 – Шардонские о-ва, 4 – Зажогино-1, 5 – Зажогино-2; Б: 1 – аргон, 2 – вакуум

Отметим, что после нагрева до 950 °С во всех исследованных образцах, кроме месторождения Шуньга, обнаруживается заметное присутствие окислов железа, дающих характерный спектр с широкой линией в области $g \approx 2,1$ (рис. 9).

Обсуждение результатов и выводы

Радикальная природа наблюдаемых сигналов в антраксолитах подтверждается температурной зависимостью интенсивности в области 4–80 К, а также характерной формой линии и величиной g -фактора. Изотропная лоренцевая форма линии ЭПР характеризует делокализацию неспаренных электронов в пределах кластеров ароматических сеток и усреднение времени взаимодействия электронов с различными локальными полями (Conard, 1984). Исходя из концентрации радикалов и однородности состава шуньгских антраксолитов можно оценить, что один радикал приходится в среднем на ~1000 атомов углерода, а с учетом плотности образцов – и на средний

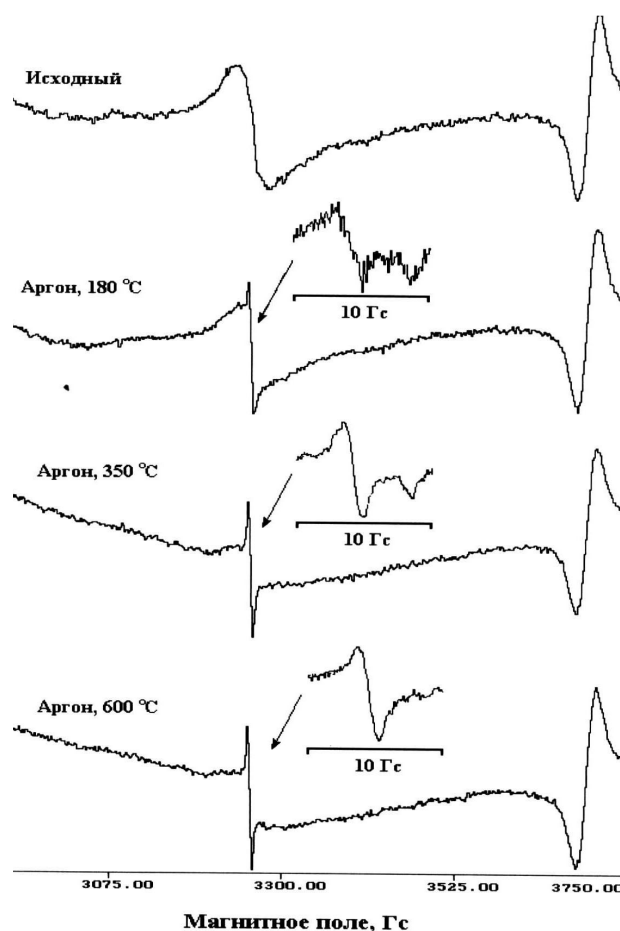


Рис. 8. Появление узкого сигнала в процессе продувки аргонном антраксолита (Зажогино)

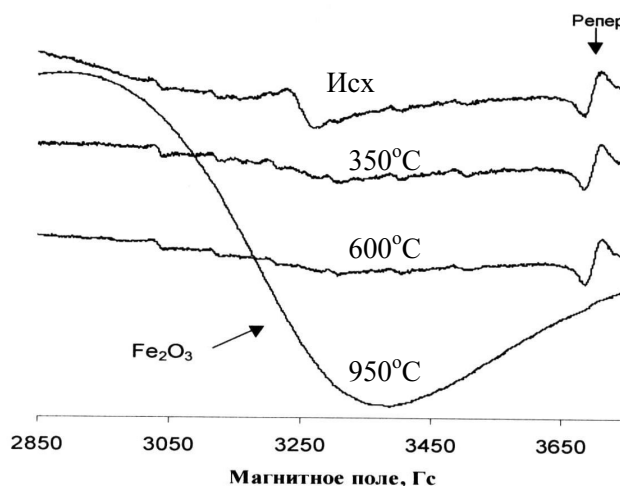


Рис. 9. Изменения в спектре ЭПР, вызванные нагревом антраксолита (Нигозеро)

объем ~100 Å³. Данные величины сопоставимы с размерами и числом атомов углерода, образующих глобулы (Холодkevич и др., 1999) и пакеты из плоских сеток (Кучер и др., 2002).

Максимальная концентрация спинов в термально не обработанных высших антраксолитах Карелии равна $8,3 \cdot 10^{19}$ сп/г (Шуньга) (Касаточкин и др., 1978), при нагревании до 400 и 2800 °С она снижается

соответственно до $1,6 \cdot 10^{19}$ и $2,8 \cdot 10^{18}$ сп/г. Изменение N и ΔN начинается при температуре около 250 °С, хотя заметные изменения ΔN существенны лишь при 500 °С. Концентрация спинов в антраксолитах месторождений Шуньга и Чеболакша близка к таковой в ацетиленовой саже, несколько выше по сравнению с коксами, полученными из асфальтена при температуре 460 °С, и значительно больше, чем у метаантрацитов и графитов. Форма сигнала ЭПР, величина N и ΔN свидетельствуют о невысокой степени упорядоченности молекулярной структуры антраксолитов, о присутствии разных типов делокализации электронов и о существовании вакансий в структуре.

Регистрируемый при нагреве в бескислородной среде узкий анизотропный сигнал ЭПР зажогинского антраксолита может быть связан с локализацией неспаренных электронов в приповерхностных участках графитоподобных пакетов на стадии сближения и слияния соседних пакетов либо с существованием изолированных сеток поликонденсированных ароматических колец (Недошивин и др., 1967), дефекты которых должны обладать анизотропным g-фактором благодаря отсутствию обменного эффекта.

В работе В. И. Касаточкина и др. (1978) сообщается о непрерывном изменении наблюдаемой интенсивности сигнала ЭПР, закономерно связанном с температурой термической обработки шунгского антраксолита, с минимумами при 600–800, 1100–1400, 1800–2200 и выше 2500 °С. Однако в наших экспериментах с использованием различных атмосфер для всех исследованных антраксолитов наблюдалось полное термическое разрушение радикалов при нагреве в интервале 600–1050 °С, что является индикатором завершения определенного типа перестройки химических связей. Возможно, что ненулевая интенсивность сигналов ЭПР, наблюдаемая в работе В. И. Касаточкина и др. (1978) при этих же температурах отжига, связана с новообразованием радикалов другой природы: за счет частичного окисления после смены инертной атмосферы термообработки на воздушную, при которой проводилась регистрация спектров. Следует отметить, что существование трех разделенных температурных областей генерации радикалов в высокоуглеродистых веществах с развитой системой полисопряженных связей было зафиксировано в работе Ю. Н. Недошивина и В. И. Касаточкина (1967).

Полученные результаты позволили выявить существенную разницу в спектрах ЭПР между антрак-

солитами-тектонафтоидами (Шуньга) и пиронафтоидами, мигрировавшими в составе гидротермальных растворов (антраксолиты месторождений Максово, Зажогина и Шардонских островов). Концентрация свободных радикалов в антраксолитах месторождения Шуньга, видимо, близка к максимальной: равновесие между образованием и разрушением радикалов сохраняется при нагревании на воздухе до температур 600 °С включительно, термоокислительному разрушению радикалов препятствует преимущественно закрытая система пор. В антраксолитах Зажогинского месторождения и Шардонских островов процессы разрушения свободных радикалов преобладают над процессами их образования уже при незначительном нагревании на воздухе за счет агрессивного влияния кислорода, заполняющего развитую систему открытых пор. Наиболее развита система открытых пор в антраксолите Шардонских островов.

Отсутствие свободных радикалов в большей части измеренных препаратов антраксолитов месторождения Максово позволяет допустить, что процессы формирования молекулярной структуры с их участием полностью завершены в них. Наличие фрагментов образца с заметной концентрацией радикалов (Максово) указывает на то, что неравномерная по объему рекомбинация радикалов в этом антраксолите связана, по-видимому, с действием кислорода (химическая сорбция) или растворенных форм железа в результате окислительно-восстановительной реакции: $R^- + Fe^{3+} \rightarrow R^0 + Fe^{2+}$ на шунгитовой стадии углефикации битумов.

Битумы, испытывавшие в докембрии воздействие гипергенных факторов (окисление) и насыщенные при переотложении терригенным (посторонним) минеральным веществом, не являются хорошим объектом для исследования молекулярной структуры высших антраксолитов методом ЭПР.

Особо следует отметить подобие поведения ЭПР-спектров антраксолита и шунгитоносной породы (шунгита) месторождения Шуньга: в спектре шунгита линия антраксолита сохраняет исходную ширину (~8 Гс) и интенсивность даже после прогрева при 600 °С. Это является дополнительным фактом для подтверждения генетической тождественности шунгитового вещества породы и антраксолита.

Авторы выражают благодарность Д. Г. Звереву (КГУ) за измерение спектров ЭПР при низких температурах и Э. А. Королеву (КГУ) за рентгенографические измерения образцов.

ЛИТЕРАТУРА

Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах // ЖЭТФ. 1956. № 2. С. 272–276.

Ильясов А. В. Определение содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. 1962. Т. 59. С. 63–67.

Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М. и др. Субмикropористая структура шунгита // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 17–21.

Кучер Е. В., Фофанов А. Д., Никитина Е. А. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений // Электронный журнал «Исследовано в России», <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>.

Недошивин Ю. Н., Касаточкин В. И. О природе спин-центров в высокоуглеродистых веществах с развитой системой полисопряженных связей // Радиоспектроскопия твердого тела. М., 1967. С. 435–439.

Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и комплексы на его основе. М., 1997. 718 с.

Холодкевич С. В., Березкин В. И., Давыдов В. Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, вып. 8. С. 1412–1415.

Beny C., Jehlicka J. Application of the Raman microspectrometry to study natural carbonaceous matter. An example of Kerogens and antraxolites // Bull. Geol. sur. Prague. 1991. Vol. 66, N 1. P. 1–12.

Conard J. E.P.R. in fossil carbonaceous materials // Magnetic Resonance. Introduction, Eds.: L. Petrakis and J. P. Fraissard. Hingham, 1984. P. 441–459.

Dyson F. J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 349.

Gomberg M. J. An instance of trivalent carbon; triphenylmethyl // Am. Chem. Soc. 1900. Vol. 22. P. 757.

Ingram D. J. E., Tapley J. G., Jackson R. et al. Paramagnetic resonance in carbonaceous solids // Nature. 1954. Vol. 174. P. 797–798.

Khavari-Khorosani G., Murchison D. G. The nature of Karelian shungite // Chemical Geology. 1979. Vol. 26, N 1/2. P. 165–182.

Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // Carbon. 2001. 39. P. 243–256.

Petit P., Jouguelet E., Fisher J. E. et al. Electron spin resonance and microwave resistivity of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, N 15. P. 9275–9278.

Qin Kuangzong. Kerogen carbon aromaticity – its determination and significance // J. of southeast Asian Earth sciences. 1991. Vol. 1, N 1/4. P. 81–86.

Saraceno A. J., Fanale D. T., Coggeshall N. D. An electron paramagnetic resonance investigation of vanadium in petroleum oils // Analyt. Chem. 1961. Vol. 33 (4). P. 500–505.