ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ОТРАЖЕНИЕ ШУНГИТОВЫМИ ПОРОДАМИ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ДИАПАЗОНЕ 26–39 ГГц

Е. А. Голубев¹, И. В. Антонен²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
golubev@geo.komisc.ru

²Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

Экранирующие свойства углеродных материалов являются все более популярным объектом исследования в связи с широкими возможностями для использования их в решении проблем биологического и технологического воздействия электромагнитного излучения. Шунгитовые породы представляют наиболее значимый геологический объект подобных исследований. В настоящей работе приводятся результаты изучения отражения в диапазоне СВЧ-излучения 26–39 ГГц от тонких пластинок, приготовленных из цельных кусков шунгитовых пород с различным содержанием углерода (от 3 до 95 вес. %). Установлено, что характер статической и динамической проводимости в этом диапазоне частот различается. Для динамической характерно резкое увеличение проводимости в интервале содержаний углерода 30–50 вес. % в отличие от монотонно возрастающей статической. Рассматривается влияние содержания углерода и минералого-петрографической текстуры на отражающие свойства шунгитовых пород.

Ключевые слова: шунгитовые породы, СВЧ-излучение, отражающие свойства, статическая и динамическая проводимость.

INFLUENCE OF MINERALOGICAL AND PETROGRAPHIC FEATURES ON MICROWAVE RADIATION REFLECTION FROM SHUNGITE ROCKS IN THE RANGE 26–39 GHz

Ye. A. Golubev¹, I. V. Antonets²

¹Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

²Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

Shielding properties of carbon materials are studied in connection with their wide possibilities to solve the problems of biological and technological effects of electromagnetic radiation. Shungite is the most interesting geological object for such studies. In the present work we present the results of study of the reflection in the microwave range of 26–39 GHz from thin plates made from solid pieces of shungite rocks with different carbon contents (from 3 to 95% by weight). We determined that static and dynamic conductivity differs in this frequency range. A sharp increase of dynamic conductivity occurs in the carbon content range 30–50 wt. %, while the static conductivity increases monotonically. The influence of carbon content and mineralogy-petrographic texture of shungite rocks on their reflective properties is considered.

Keywords: shungite rocks, microwave radiation, reflecting properties, static and dynamic conductivity.

Введение

Исследование экранирующих свойств материалов весьма актуально в связи с возрастающей активностью использования электромагнитного излучения (ЭМИ), особенно в радиочастотном диапазоне, для нужд телевидения, мобильной связи, радионавигации и т. д. Такие исследования проводятся прежде всего для решения проблем, связанных как с биологическим воздействием ЭМИ, так и с технологическим применением. Для создания экранирующих материалов широко используются углеродные материалы, либо самостоятельно, либо как наполнители. Среди природных углеродных материалов наиболее активно в этом плане изучаются шунгитовые породы Карелии, часто именуемые шунгитами [10–13, 19, 20], в силу ряда их экономических преимуществ и технологических особенностей в сравнении с другими углеродными геоматериалами. К таким преимуществам относятся прочность шунгитовой породы, высокие показатели плотности и механической стойкости, высокая химическая стабильность.

Разнообразие шунгитовых пород в плане широкого диапазона содержаний углерода (от долей процента до 95 %) и кварца отражается на их электропроводящих и радиоэкранирующих и поглощающих свойствах. Это

дает возможность варьировать ширину и положение частотного диапазона экранирования. Ранние исследования экранирующих свойств шунгитов преимущественно были основаны на дроблении в порошок образцов пород и использовании шунгитового вещества как наполнителя в композиционных экранирующих материалах [11–13]. Однако такой способ приготовления образцов превращает их в механическую смесь углерода и непроводящей фазы. Это может давать искаженные представления о характере проводимости в СВЧ-диапазоне собственно шунгитовых пород, так как в этом случае существенное влияние начинают оказывать эффекты дробления, т. е. дополнительные потери проводимости на контактах зерен. При этом шунгитовая порода представляет собой уникальный природный композит из проводящей фазы (углерода) и диэлектрической фазы (минералов), особенности формирования которого способствовали созданию сплошной проводящей матрицы даже при очень малом (единицы и доли процентов) содержании органического углерода [9]. Если статическая проводимость шунгитов (т. е. проводимость при постоянном токе) в различных температурных интервалах и ее механизмы охарактеризованы в разных работах, например [8, 15], то по динамической проводимости (т. е. при пе-

ременном токе в СВЧ-диапазоне) информация противоречива. В разных фрагментах исследованного для шунгитсодержащих образцов диапазона частот от 100 кГц до 40 ГГц имеются данные и о росте проводимости с частотой [11, 13, 16, 20], и об отсутствии такого роста [19]. Это может быть связано с разным подходом исследователей к подготовке образцов, когда используется порошкообразный шунгит и шунгитонаполненные композиции. Следует отметить, что практически отсутствуют данные об отражении и пропускании электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне образцами из цельных шунгитов. В связи с этим характеристика отражения и пропускания СВЧ электромагнитного излучения шунгитами, а также выявление зависимости этих процессов от содержания углерода в породе представляют интерес как в технологическом плане, так и в петрофизическом. Целью работы является изучение влияния содержания углерода и минералого-петрографической текстуры шунгитовых пород на проводящие и отражающие свойства данных пород в диапазоне СВЧ-излучения 26–39 ГГц.

Материал и методы

Подготовка образцов и их диагностика

В качестве материала использовались образцы шунгитовых пород с содержанием углерода (вес. %): 62 (проявление Шунгя); 52 (Лебещина); 35 (Максово); 30 (Зажогино); 24 (Чеболакша); 3 (Шунгя) и образец миграционного высшего антраксолита с содержанием углерода 95 (Максово). В дальнейшей работе все исследуемые образцы будем именовать шунгитами, так как этот термин является наиболее общим при описании изучения их физико-химических свойств в литературе. Для изготовления анализируемых образцов тонкие пластины шунгита толщиной 2–3 мм и размерами $\sim 2.5 \times 1.5$ см были наклеены с помощью канадского бальзама на стандартное лабораторное стекло толщиной 2.5 мм и затем сошлифованы до толщины, варьирующейся для разных пластинок в пределах 10–16 мкм. Контроль толщины шунгитовых пластинок осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-6400. После этого лабораторное стекло также утонялось шлифованием до толщины 0.5 мм. Для выделения вклада подложки отдельно был исследован образец утоненного лабораторного стекла с примазкой канадского бальзама. Наблюдение поверхности образцов и определение элементного состава производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments.

Измерение коэффициента отражения

Коэффициент отражения СВЧ-сигнала от шунгитов при нормальном падении волны измерялся в диапазоне частот 26–39 ГГц. Исследуемый образец помещался в волновод прямоугольного сечения размерами 7×3 мм перпендикулярно его продольной оси. При этом приготовленный шунгитовый образец полностью перекрывал все сечение волновода. На другом конце волновода позади образца находилась согласованная нагрузка (рис. 1). Волновод подключался к панорамному измерителю, который включал в себя генератор качающейся частоты (ГКЧ Р2-65), индикатор коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и модуль ослабления (ЯР2-67), волноводный комплект рефлектометров-выделителей.

Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для измерения коэффициента стоячей волны: I — генератор качающейся частоты, II — индикатор КСВН и ослабления; 1 — коаксиально-волноводный переход, 2 — направленный детектор падающей волны, 3 — направленный детектор отраженной волны, 4 — согласованная нагрузка, 5 — соединительный кабель, 6 — исследуемый образец, 7 — выходы АРМ-индикатора и ГКЧ, 8 — гнездо падающей волны, 9 — гнездо отраженной волны, 10 — выход ГКЧ, 11 — гнездо ГКЧ, 12 — гнездо индикатора

Fig. 1. Block diagram of an experimental setup for measuring the coefficient of a standing wave. I — oscillating frequency generator (OFG), II — VSWR and attenuation indicator, 1 — coaxial-waveguide transition, 2 — directional incident wave detector, 3 — directional reflected wave detector, 4 — coordinated load, 5 — connecting cable, 6 — test sample, 7 — outputs of the indicator and OFG indicator workbench, 8 — the socket of the incident wave, 9 — the reflected wave socket, 10 — the OFG output, 11 — the OFG jack, and 12 — the indicator socket

Исходный сигнал от генератора СВЧ разветвлялся на два канала. Один использовался в качестве опорного и сразу после детектирования поступал на индикатор КСВН. Другой подключался непосредственно к волноводу с исследуемым образцом. Отраженная волна возбуждала электродвижущую силу в приемном устройстве. Сигнал детектировался и поступал на индикатор. Детектирование в обоих случаях осуществлялось таким образом, чтобы выходной сигнал оказался пропорционален напряженности поля волны СВЧ. На индикаторе сравнивались амплитуды напряженности поля волны падающего и отраженного сигналов. Коэффициент отражения по мощности от исследуемого образца вычислялся по формуле:

$$R = \left(\frac{K - 1}{K + 1} \right)^2 = \left(\frac{E_{omp}}{E_{nad}} \right)^2, \quad (1)$$

где K — коэффициент стоячих волн (определялся непосредственно по шкале индикатора), E_{nad} и E_{omp} — амплитуды падающей и отраженной волн соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента отражения СВЧ-излучения от частоты в диапазоне 26–39 ГГц для образцов подложки (лабораторного стекла с бальзамом) и шунгитов.

Как показывают спектры, изменения в поведении коэффициента отражения от частоты для низкоуглеродистых шунгитов (до 35 %) во многом определяются свойствами стекла, на которое нанесен шунгит. В исследуемых образцах отражение от стекла составляет 0.50–0.60, причем на частоте 32.7 ГГц обнаружен провал отражения до 0.40. С увеличением содержания углерода этот

Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения СВЧ-излучения от частоты. В легенде указано содержание углерода в образце, например, «shungite 35» — образец шунгита, содержащий 35 % углерода

Fig. 2. Dependence of the reflection coefficient of microwave radiation on frequency. In the legend, the carbon content in the sample is indicated, for example, «shungite 35» is a shungite sample containing 35% of carbon

провал постепенно замазывается и при концентрации 30–35 % практически исчезает, а коэффициент отражения во всем диапазоне частот значительно увеличивается от 0.55 (24 %) до 0.96 (62 %). Для высокоуглеродистых образцов (62 и 95 %) коэффициент отражения меняется с частотой незначительно, его отклонение от среднего значения составляет не более 0.07.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента отражения R от содержания углерода C для нескольких частот (28, 29, 33 и 38 ГГц). Точкам при $C = 0$ соответствует отражение от стекла. Экспериментальные точки аппроксимированы кривыми [1–3]:

$$y(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 - \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} + A_2, \quad (2)$$

где $y(x) = R(C)$, параметры функции для различных частот: 28 ГГц — $A_1 = 0.57$, $A_2 = 0.95$, $x_0 = 36.63$ %, $dx = 5.29$ %; 29 ГГц — $A_1 = 0.56$, $A_2 = 0.95$, $x_0 = 36.85$ %, $dx = 5.89$ %; 33 ГГц — $A_1 = 0.48$, $A_2 = 0.94$, $x_0 = 34.83$ %, $dx = 6.00$ %; 38 ГГц — $A_1 = 0.55$, $A_2 = 0.88$, $x_0 = 37.24$ %, $dx = 5.27$ %. Качественно кривые (2) повторяют экспериментальные зависимости СВЧ-коэффициента отражения и проводимости от толщины и содержания металлической фазы, полученные ранее для многослойных металлодиэлектрических структур и аморфных наногранулированных композитных пленок [1–3].

Как видно из рис. 3, для шунгитов с содержанием углерода до 24 % коэффициент отражения R изменяется незначительно, а его значение определяется отражением от стекла, т. е. не превышает 0.55–0.60. Резкое увеличение R приходится на диапазон 24–62 %, после чего коэффициент отражения выходит в насыщение. Следует отметить, что для низкоуглеродистых образцов с содержанием углерода до 35 % наблюдается весьма заметный разброс точек по частотам. По всей видимости, это связано с частотными колебаниями зависимости $R(f)$ на стекле и провалом коэффициента отражения (рис. 2). Для

образцов с содержанием углерода 35 % и выше колебания $R(f)$ и провал постепенно сглаживаются и разброс точек по частотам становится существенно меньше, что и демонстрирует рис. 3.

Проводимость шунгитовых пород определяется прежде всего их минералого-микротекстурными особенностями, которые можно охарактеризовать взаимным распределением и количественным соотношением проводящей фазы (шунгитового углерода) и непроводящих минеральных фаз (прежде всего кварца и алюмосиликатов). Вторым фактором, определяющим проводимость породы, является собственная проводимость углерода [7].

Минералого-петрографические особенности исследованных образцов показывают, что все они относятся к образцам с т. н. массивным типом текстуры [17], характеризующимся однородным (массивным) и равномерным распределением шунгитового углерода и минералов (рис. 4).

Рис. 3. Зависимости коэффициента отражения R от содержания углерода на разных частотах

Fig. 3. Dependence of the reflection coefficient R on the carbon content at different frequencies

Рис 4. Микроструктура шунгитовой породы с содержанием углерода 62 %. Темное — углерод, серое и белое — минеральные включения (кварц, пирит). Слева — снимок во вторичных электронах (топографический контраст), справа — в обратно-рассеянных электронах (элементный контраст)

Fig. 4. Microstructure of shungite rocks with a carbon content of 62 %. Dark — carbon, gray and white - mineral inclusions (quartz, pyrite). To the left is a picture in secondary electrons (topographic contrast), on the right — in back-scattered electrons (element contrast)

Собственная проводимость углерода в шунгитовых породах определяется упорядоченностью структуры углерода, характеризуемой размерами областей когерентного рассеяния и средним расстоянием между графеновыми слоями в них, а также их дефектностью [7] и — для малых токов — распределением примесных элементов [6]. Согласно ранее проведенным исследованиям [8] и нашим данным [6], проводимость шунгитовых пород на постоянном токе монотонно возрастает с увеличением содержания углерода в пределах сотен — первых тысяч См/м. На переменном токе (в СВЧ-диапазоне) проводимость, как отмечалось, резко возрастает в диапазоне содержаний углерода 30–50 %, что соответствует увеличению коэффициента отражения, представленному на рис. 3. Основной причиной отличия поведения электропроводности образцов при взаимодействии с СВЧ-излучением можно считать вариации содержания углерода в образцах и размеры углеродных областей. Элементное картирование показывает (рис. 5), что области, занятые углеродом, связаны в единую сеть, но их размеры сокращаются с уменьшением содержания углерода при соответственном увеличении размеров диэлектрических областей. Тем не менее полной диэлектрической изоляции проводящих углеродных включений не происходит даже при самом малом (единицы процентов)

содержании углерода. Если рассматривать шунгитовые породы в рамках «матричной» и «статистической» моделей двухфазных гетерогенных систем, описанных в работе [14] и примененных для описания проводящих свойств шунгитовых пород на постоянном токе в работе [8], то как результаты упомянутых работ, так и минералого-петрографические характеристики говорят о том, что для шунгитов характерным является «матричный» тип проводимости. Этот тип обусловлен тем, что шунгитовый углерод даже при самых малых содержаниях формирует проводящие пленки на поверхности минеральных частиц, связанные в единую матрицу, и обеспечивает тем самым электропроводность породы. При этом вид кривой зависимости отражения в диапазоне сверхвысоких частот от содержания углерода характерен и для структурно подобных нашим образцам аморфных наногранулированных композитных пленок, результаты исследования которых приведены в работах [4, 5]. Характер кривых отражения в СВЧ-диапазоне, в связи с резким увеличением коэффициента отражения в диапазоне 30–50 % отличающийся от монотонного поведения статической электропроводности при постоянном токе, позволяет предположить влияние следующих механизмов проводимости при переменном токе. Очень малое отражение для образцов с низкой (менее 25 %) концентрацией проводящих частиц,

Рис. 5. EDS-карты распределения углерода в образцах с содержанием 95, 35 и 24 %

Fig. 5. EDS-maps of carbon distribution in samples containing 95, 35 and 24 %

вероятно, обусловлено широким разбросом проводящих углеродных областей, как правило, в виде пленок, покрывающих поверхности минеральных частиц, и их малыми толщинами. При столь малом содержании углерода относительно большое расстояние между проводящими областями значительно влияет на распространение переменного тока в породе, и малые толщины углеродных пленок на поверхности минеральных частиц не могут обеспечить равноценную с постоянным током проводимость. При более высокой концентрации углерода в породе расстояние между проводящими углеродными областями уже не играет существенной роли, диэлектрические минеральные частицы уже сами выступают в роли включений и доминирующую роль начинает играть проводимость углеродной матрицы, обусловленная прежде всего ее структурой. Проводимость углеродной составляющей в целом можно оценить по тем структурным особенностям, которые в наибольшей степени влияют на электропроводящие свойства. Учитывая опубликованные данные рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов [9], а также данные рамановской спектроскопии [18], можно отметить, что основные структурные характеристики шунгитового углерода практически аналогичны в образцах с разным содержанием углерода. Поэтому наблюдается насыщение кривой отражения при содержаниях $C > 50\%$, когда минеральная составляющая начинает представлять собой все уменьшающиеся по размеру включения.

Заключение

Коэффициент отражения СВЧ-излучения шунгитовых пород в диапазоне 26–39 ГГц характеризуется резким ростом в диапазоне содержаний углерода 30–50 %. При более высоких содержаниях углерода динамическая проводимость образца определяется его структурными особенностями. При низких содержаниях углерода малые размеры и форма проводящих областей начинают играть доминирующую роль в определении динамической проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-04369).

Литература

1. Антонец И. В., Голубев Е. А., Котов Л. Н., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. Наноструктура и проводимость аморфных гранулированных композитных пленок $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 3. С. 98–105.
2. Антонец И. В., Котов Л. Н., Голубев Е. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. Структура, проводящие и отражающие свойства аморфных гранулированных композитных пленок $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$ // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 2. С. 234–242.
3. Антонец И. В., Котов Л. Н., Макаров П. А., Голубев Е. А. Наноструктура, проводящие и отражающие свойства тонких пленок железа и $(\text{Fe})_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 9. С. 134–140.
4. Антонец И. В., Котов Л. Н., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Шавров В. Г., Щеглов В. И. Динамическая проводимость аморфных наногранулированных пленок в диапазоне сверхвысоких частот // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 14. С. 1–6.
5. Антонец И. В., Котов Л. Н., Кирпичева О. А., Голубев Е. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Шавров В. Г., Щеглов В. И. Статическая и динамическая проводимость аморфных наногранулированных композитов «металл-диэлектрик» // Радиотехника и электроника. 2015. Т. 60. № 8. С. 839–851.
6. Голубев Е. А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 995–1002.

7. Зайцев Г. Н., Ковалевский В. В. Влияние структуры и влажности шунгитовых пород на их электрические свойства // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2006. Вып. 9. С. 135–139.

8. Калинин Ю. К., Пунка А. П. Электропроводность. Шунгиты — новое углеродистое сырье: Сб. статей / Под ред. В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984. С. 53–59.

9. Ковалевский В. В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород: Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Петрозаводск, 2007. 350 с.

10. Криштопова Е. А. Влияние химического состава на электромагнитные характеристики шунгита // Современная радиоэлектроника: научные исследования и подготовка кадров. Минск, 2008. С. 78–80.

11. Лыньков Л. М., Махмуд М. Ш., Криштопова Е. А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: Фундаментальные науки. 2012. № 4. С. 103–108.

12. Лыньков Л. М., Борботько Т. В., Криштопова Е. А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита // ПЖТФ. 2009. № 35. С. 44–48.

13. Мошников И. А., Ковалевский В. В., Лазарева Т. Н., Петров А. В. Использование шунгитовых пород в создании радиоэкранирующих композиционных материалов // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия Северо-Запада России: Материалы совещания. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 272–274.

14. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. II. Статистические смеси невытянутых частиц // ЖТФ. 1951. Т. 21. № 6. С. 668–685.

15. Парфенева Л. С., Смирнов И. А., Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Стефанович Г. Б. Электропроводность шунгитового углерода // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 234–236.

16. Туполев А. Г., Рожкова Н. Н. Вклад наноразмерных составляющих в электрофизические свойства углеродных материалов // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2008. Вып. 11. С. 249–254.

17. Филиппов М. М. Шунгитонесные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2002. 280 с.

18. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prihodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 28 N. 3. P. 545–554.

19. Emelyanov S., Kuzmenko A., Rodionov V., Dobromyslov M. Mechanisms of Microwave Absorption in Carbon Compounds from Shungite // Journal of Nano- and Electronic Physics 2013. V. 5 N. 4. 04023(3pp)

20. Moshnikov I. A., Kovalevski V. V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. V. 7. N. 1. P. 214–219.

References

1. Antonets I. V., Golubev E. A., Kotov L. N., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. *Nanostruktura i provodimost amorfnykh granulirovannykh kompozitnykh plenok $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$* (Nanostructure and conductivity of $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ amorphous granulated composite films. ZhTF, 2016, V.86, No.3, pp. 98–105.
2. Antonets I. V., Kotov L. N., Golubev E. A., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. *Struktura, provodiyaschie i otrazhayuschie svoistva amorfnykh granulirovannykh kompozitnykh plenok $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$* (Structure, conductivity and reflectance of $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$ amorphous granulated composite films). ZhTF, 2017, V. 87, No. 2, pp. 234–242.

3. Antonets I. V., Kotov L. N., Makarov P. A., Golubev E. A. *Nanostruktura, provodyashchie i otrazhayushchie svoystva tonkikh plenok zheleza i (Fe)_x(BaF₂)_y* (Nanostructure, conductivity and reflectance of fine films of iron and (Fe)_x(BaF₂)_y). *ZhTF*. 2010, V. 80, No. 9, pp. 134–140.
4. Antonets I. V., Kotov L. N., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Shavrov V. G., Scheglov V. I. *Dinamicheskaya provodimost amorfnykh nanogranulirovannykh plenok v diapazone sverkhvysokikh chastot* (Dynamic conductivity of amorphous nanogranulated films in range of super high frequencies). *Pisma v ZhTF*, 2014, V.40, No. 14, pp. 1–6.
5. Antonets I. V., Kotov L. N., Kirpicheva O. A., Golubev E. A., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Shavrov V. G., Scheglov V. I. *Staticheskaya i dinamicheskaya provodimost' amorfnykh nanogranulirovannykh kompozitov «metall-dielektrik»* (Statistical and dynamic conductivity of amorphous nanogranulated composites metal-dielectric). *Radiotekhnika i elektronika*, 2015, V. 60, No. 8, pp. 839–851.
6. Golubev E. A. *Elektrofizicheskie svoystva i strukturnye osobennosti shungita (prirodnogo nanostrukturirovannogo ugleroda)* (Electrophysical properties and structural features of shungite (natural nanostructured carbon)). *FTT*, 2013, V. 55, No. 5, pp. 995–1002.
7. Zaitsev G. N., Kovalevsky V. V. *Vliyaniye struktury i vlazhnosti shungitovykh porod na ih elektricheskie svoystva* (Influence of structure and humidity of shungite rocks on their electrical properties). *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii*, 2006, No. 9, pp. 135–139.
8. Kalinin Yu. K., Punka A. P. *Elektroprovodnost* (Electrical conductivity). Collection of articles *Shungity — novoe uglerodistoe syre* (Shungites — new carbon ore). Eds. Sokolova V. A., Kalinina Yu. K., Dyukkieva E. F. Petrozavodsk: Kareliya, 1984, pp. 53–59.
9. Kovalevskii V. V. *Struktura uglerodnogo veshchestva i genezis shungitovykh porod* (Structure of carbon substance and genesis of shungite rocks). PhD thesis. Petrozavodsk, 2007, 350 pp.
10. Krishtopova E. A. *Vliyaniye himicheskogo sostava na elektromagnitnye harakteristiki shungita* (Influence of chemical composition on electromagnetic properties of shungite). *Sovremennaya radioelektronika: nauchnye issledovaniya i podgotovka kadrov*. Minsk, 2008, pp. 78–80.
11. Lynkov, L. M., Mahmud, M. Sh., Krishtopova, E. A. *Ekrany elektromagnitnogo izlucheniya na osnove poroshkoobraznogo shungita* (Shields of electromagnetic irradiation on the basis of powder shungite). *Vestnik of Polotsk university. Series C: Fundamentalnye nauki*, 2012, No. 4, pp. 103–108.
12. Lynkov L. M., Borbotko T. V., Krishtopova E. A. *Radio-pogloschayushchie svoystva nikelsoderzhashego poroshkoobraznogo shungita* (Radioabsorbing properties of nickel-containing powder shungite). *PZhTF*, 2009, No.35, pp. 44–48.
13. Moshnikov I. A., Kovalevskii V. V., Lazareva T. N., Petrov A. V. *Ispolzovanie shungitovykh porod v sozdanii radioekraniruyuschiy kompozitsionnykh materialov* (Use of shungite rocks in creation of radioshielding composites). Proceedings of conference «*Geodinamika, magmatizm, sedimentogenez i minerageniya severo-zapada Rossii*». Petrozavodsk: Institute of geology, 2007, pp. 272–274.
14. Odelevskii V. I. *Raschet obobshchennoy provodimosti geterogennykh sistem. II. Statisticheskie smesi nevytyanutykh chastits* (Calculation of general conductivity of heterogeneous systems. II. Statistical mixtures of non-elongated particles). *ZhTF*, 1951, V. 21, No. 6, pp. 668–685.
15. Parfenova L. S., Smirnov I. A., Zaidenberg A. Z., N. N. Rozhkova, Stefanovich G. B. *Elektroprovodnost shungitovogo ugleroda* (Electrical conductivity of shungite carbon). *FTT*. 1994, V. 36, pp. 234–236.
16. Tupolev A. G., Rozhkova N. N. *Vklad nanorazmernykh sostavlyayuschiy v elektrofizicheskie svoystva uglerodnykh materialov* (Contribution of nanosize components to electrical physical properties of carbon materials). *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii*, 2008, No.11, pp. 249–254.
17. Filippov M. M. *Shungitonosnye porody Onezhskoi struktury* (Shungite rocks of Onezhskaya structure). Petrozavodsk: Karelia SC RAS, 2002, 280 pp.
18. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545–554.
19. Emelyanov S., Kuzmenko A., Rodionov V., Dobromyslov M. Mechanisms of Microwave Absorption in Carbon Compounds from Shungite. *Journal of Nano- and Electronic Physics* 2013, V. 5, No. 4, 04023(3pp)
20. Moshnikov I. A., Kovalevskii V. V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016, V. 7, No. 1, pp. 214–219.