ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ МАКСОВИТОВ ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. В. Первунина, О. В. Мясникова

Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
aelita@krc.karelia.ru, okmyasn@krc.karelia.ru

Предметом исследования являются уникальные полезные ископаемые — шунгитсодержащие породы. Актуальность исследования петрофизических параметров пород на разрабатываемых месторождениях обусловлена меняющимися требованиями к свойствам материалов в зависимости от сферы применения. Приведены результаты исследования максовитов — сапробитумолитовых пород ($C_{св}$ 35—45 %) Максовской залежи Зажогинского месторождения северо-восточной части Фенноскандинавского щита (Карелия). Объект исследования приурочен к заонежской свите лудиковийского надгоризонта нижнего протерозоя. На месторождении выявлены силлы габбро-долеритов, которые способствовали проявлению контактовых преобразований в максовитах, влияющих на состав и свойства пород. Исследование петрофизических параметров, применение оптической и электронной микроскопии, а также методов химического (силикатного) анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволили авторам оценить качественные характеристики различных структурных разновидностей максовитов как нерудного полезного ископаемого для строительной индустрии.

Ключевые слова: сапробитумолиты, шунгитовое вещество, максовиты, экзоконтактная зона, плотность, водопоглощение, пористость, прочность.

PETROCHEMICAL AND PETROPHYSICAL PROPERTIES OF HIGH-CARBON ROCKS FROM THE ZAZHOGINO DEPOSIT

A. V. Pervunina, O. V. Myasnikova

Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS, Petrozavodsk

The goal of the project was to study shungite-bearing rocks — unique commercial minerals. We need better understanding of the petrophysical parameters of the rocks at mined deposits to meet the changing requirements for the properties of the materials, depending on their application. The results of the study of maksovites, saprobiteumolitic rocks (carbon free 35—45 %) from the Maksovo body of the Zazhogino deposit located in the northeastern Fennoscandian Shield, Karelia, were reported. The object of study is confined to the Trans-Onega suite of the Ludicovian superhorizon of the Lower Proterozoic unit. Gabbro-dolerite sills, which contributed to the contact alteration of the maksovites that affected the composition and properties of the rocks at the deposit, were identified. To assess the qualitative characteristics of the structural varieties of maksovite as a non-metalliferous commercial mineral for the building industry, their petrophysical parameters were studied using optical and electron microscopy, chemical (silicate) analysis and X-ray fluorescent spectrometry.

Keywords: saprobiteumolites, shungite matter, maksovites, exocontact zone, density, water absorption, porosity, strength.

Введение

Шунгитсодержащие породы Карелии являются уникальным полезным ископаемым, интерес к которому не ослабевает сотни лет. Нерешенная проблема генезиса шунгитового вещества (ШВ), а также меняющиеся требования к свойствам материалов в зависимости от сферы применения и совершенствование методов исследования открывают новые возможности использования шунгитсодержащих пород. Комплексы шунгитсодержащих пород развиты преимущественно в пределах Онежской палеопротерозойской структуры в составе лудиковийского (1920—2100 млн лет) и калевийского (1800—1920 млн лет) надгоризонтов [4]. Первые находки «углистых» и «графитовых» черных пород Олонецкого края в районе п. Шуньга Заонежского полуострова известны с начала XVIII века. А. А. Иностранцев первым определил понятие «шунгитовое вещество» — органическое вещество, входящее в состав горных пород, «крайний член в ряду аморфного углерода» [3]. Дальнейшие генетические исследования шунгитсодержащих пород позволили определить ШВ как протерозойское сапропелитовое и миграционное органическое вещество, находящееся на метаантрацитовой стадии углефикации (метаморфизма) и являющееся минералои-

дом [1]. В работе используется классификация шунгитоносных пород М. М. Филиппова [5].

Объектом исследования послужили максовиты — сапробитумолитовые породы Максовской залежи Зажогинского месторождения. Характерной особенностью геологического строения месторождения являются невыдержанные по мощности силлы габбро-долеритов в центральной и западной частях залежи. Предыдущими исследователями изучались структура и вещественный состав максовитов [7, 10], однако физические свойства контактовой зоны силла, а также термальное воздействие на изменение петрофизических свойств высокоуглеродистых пород не исследовались. Особый интерес вызывает определение петрофизических свойств пород из зоны верхнего экзоконтакта субпластовой части силла, сравнение свойств различных структурных разновидностей пород залежи и определение путей их возможного применения.

Методы исследования

Изучение петрохимического состава образцов шунгитсодержащих пород Максовской залежи проведено с применением метода химического (силикатного) анализа и рентгенофлуоресцентной спектроско-

трии (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр последовательного анализа ARL ADVANT[™]X). Структурно-текстурные особенности разновидностей пород месторождения исследовались с применением оптической и электронной микроскопии. Электронно-микроскопическое исследование проведено с использованием системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy350, интегрированного с электронным микроскопом VEGA II LSH. Определение петрофизических параметров (плотность, пористость, водопоглощение, прочность) пород выполнено на образцах правильной кубической формы с применением методов гидростатического взвешивания, определения прочности при одноосном сжатии (машина для испытаний на сжатие MC-1000). Исследования выполнены в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН и в отделе минерального сырья ИГ КарНЦ РАН.

Фактический материал и обсуждение

Зажогинское месторождение имеет две залежи в пределах Толвуйской структуры: Зажогинскую (запасы 4.0 млн т) и Максовскую (30.2 млн т) [1]. Основными палеопротерозойскими высокоуглеродистыми породами являются кремнезем в виде кварца и свободный углерод в форме шунгита [8].

Максовская залежь локализована в северо-восточной части Онежской структуры юго-восточной части Фенноскандинавского щита. Приурочена к шестому горизонту шунгитосодержащих пород заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя. Месторождение представляет собой антиклинальную складку, сформировавшуюся по высокоуглеродистым породам — максовитам ($C_{св}$ 35—45 %). (рис. 1). Складка вытянута в северо-западном направлении, частично срезана эрозией. Северо-западное и юго-западное крылья структуры обрамляют силлы, внедрившийся между шестым и седьмым горизонтами шунгитосодержащих пород. В северо-западной части месторождения развиты карбонат-слоистые метасоматиты по максовитам.

Тело Максовской залежи сложено слоистыми, массивными и брекчированными разновидностями максовитов, иногда с миндалевидными зональными выделениями, заполненными кварцем и антраксолитом. В плане залежь имеет эллипсоидальную форму с размерами 500 × 700 м, с максимальной мощностью 120 м. Слоистые разновидности встречаются в подошвенной части и на участках выклинивания тела. В центральной части антиклинальной складки развиты массивные разновидности максовитов. Это плотные породы от темно-серого до черного цвета, с раковистым изломом представляют собой природный композит, содержащий равномерное распределение высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице. В составе пород — шунгитовый углерод, серицит, кварц, в подчиненном количестве встречаются калиевый полевошпат, хлорит и тонкая вкрапленность сульфидов, чаще пирита (рис. 2, а, б). На уровне эрозионного среза преобладают брекчированные разновидности максовитов, которые составляют около 54 % объема залежи. Степень брекчированности увеличивается к верхним и периферийным частям залежи. Породы сложены преимущественно кварц-шунгитовыми брекчиями, по минеральному составу аналогичными массивным максовитам. Угловатые обломки представлены массивными и трещиноватыми максовитами. Местами наблюдается окварцевание цемента, выраженное развитием агрегатов кварц-шунгитового состава, также встречаются антраксолит и шлировые вкрапления пирита. Вокруг некоторых обломков развиты ореолы рассеянного ШВ (рис. 2, с, d). Границы между массивными и брекчированными породами достаточно четкие.

Рис. 1. Геологическая карта Максовской залежи шунгитосодержащих пород (максовитов) (составлена М. М. Филипповым) [6, 9]:

1 — силлы и дайки габбро-долеритов; 2 — алевроиты; 3 — карбонатные породы; 4 — базальтовые туфы; 5 — кремнистые породы; 6—10 — горизонты шунгитосодержащих пород: 6 — IX горизонт, литиды, $C_{св} < 10\%$; 7 — VIII горизонт, слоистые шунгитосодержащие породы, содержание свободного углерода колеблется от 10 до 35 %; 8 — VII горизонт, слоистые, массивные, брекчированные шунгитосодержащие породы, содержание свободного углерода колеблется от 10 до 35 %; 9 — VI горизонт (продуктивный), слоистые, массивные, брекчированные шунгитосодержащие породы, $C_{св} > 35\%$; 10 — V горизонт, алевролитовые и карбонатные шунгитосодержащие туфы; 11 — буровые скважины

Fig.1. Geological map of the Maksovo shungite-bearing rock (maksovite) deposit (compiled by M. M. Filippov) [6, 9]

1 — gabbro-dolerite sills and dykes; 2 — siltstones; 3 — carbonate rocks; 4 — basalt tuffs; 5 — cherty rocks; 6—10 — shungite-bearing rock horizons; 11 — boreholes

В области внедрения габбро-долеритов в максовитах развиты приконтактные изменения, обусловленные длительно функционирующими источниками тепла интрузивных тел [2].

Исследование экзоконтакта in situ позволило установить зону коксования максовитов мощностью до 2.5 м, состоящую из двух частей (рис. 3). В пределах одной, непосредственно примыкающей к экзоконтакту, присутствуют рыхлые породы с кавернозной текстурой, местами рассланцованные, по зеркалам скольжения развиты пленки ШВ. Иногда здесь присутствуют фрагменты максовитов с призматической («карандашной») отдельностью (размер призм 1 × 3 см), ориентированной перпендикулярно контак-

Рис. 2. Разновидности высокоуглеродистых пород Максовской залежи: а — максовит с массивной текстурой, б — кварц-углерод-серицитовая основная масса максовита с массивной текстурой; с — максовит с брекчиевой текстурой, д — фрагмент брекчиевой текстуры максовита. Обломки сложены массивными максовитами, в составе которых иногда присутствуют серицит и пирит. В цементе — агрегаты кварц-шунгитового состава, встречаются антраксолит и шпиромы вкрапления пирита

Fig. 2. High-carbon rock varieties from the Maksovo body: а — massive-textured maksovit, б — quartz-carbon-sericite matrix of massive-textured maksovit; с — brecciated-textured maksovit, д — fragment of the brecciated texture of maksovit. The fragments consist of massive maksovit that occasionally contains sericite and pyrite. The matrix comprises aggregates of quartz-shungite composition; anthraxolite and schlieren pyrite dissemination occur

Рис. 3. Зона контакта субпластового тела габбро-долеритов с сапропелитами:

1 — силл габбро-долеритов; 2 — рыхлый, кавернозный максовит с реликтами призматической отдельности; 3 — максовит со столбчатой отдельностью; 4 — неравномерно брекчированный максовит со слабо проявленной отдельностью

Fig. 3. Contact zone between a subsheeted gabbro-dolerite body and sapropelites:

1 — gabbro-dolerite sill; 2 — unconsolidated cavernous maksovit with relics of prismatic jointing; 3 — maksovit with columnar jointing; 4 — non-uniformly brecciated maksovit with poorly-defined jointing

ту. Выше интервала рыхлых и мелкопризматических разновидностей зоны экзоконтакта максовиты имеют характерную столбчатую отдельность в виде удлиненных призм 10–15 см, иногда до 20 см, с поперечным сечением 0.5–4 см, также ориентированных перпендикулярно контакту. Местами встречаются мелкие призмы, которые иногда смяты, собраны в сноповидные агрегаты или хаотично ориентированы относительно линии контакта.

Структурно-текстурные особенности и состав максовитов из зоны верхнего экзоконтакта субпластовой части силла широко варьируют. Микрозондовые исследования пород выявили: максовиты состоят из свободного углерода в форме шунгита (до 50 %), кварца и серицита (до 25 %), присутствуют биотит, хлориты, пирит, рутил, фторапатит, иногда калиевый полевой шпат. Максовиты с крупнопризматической отдельностью имеют колломорфную и флюидальную структуры (рис. 4, а и б).

Максовиты с призматической отдельностью имеют сильно развитую систему микропор. Содержание свободного углерода в них снижается до 10 %, увели-

чивается содержание кварца и серицита, наблюдаются кварц-серицитовые прожилки с рудной минерализацией (рис. 5, а, б).

Основными составляющими шунгитсодержащих пород месторождения являются свободный углерод и кремнезем. В массивных и брекчированных породах сумма $C_{св}$ и SiO_2 обычно близка к 85 %; Al_2O_3 — 3.5–5 % (серицит); Fe_2O_3 — 1.40–2.70 % (хлорит); S — 1.4–2.3 % (пирит); по 1–2 % на K_2O , CaO , MgO и 1–2 % — на прочие элементы. Анализ петрохимического состава различных текстурных разновидностей пород месторождения (табл. 1) показал следующие особенности: в брекчированных породах по сравнению с массивными уменьшается содержание железа и летучих компонентов C , P (P_2O_5), при этом увеличивается содержание SiO_2 . В экзоконтактовой зоне возрастает содержание Al_2O_3 , MgO и летучих компонентов, снижается содержание SiO_2 по сравнению с массивными разновидностями максовитов.

Анализ петрофизических свойств исследованных разновидностей максовитов позволяет характеризовать их как прочные породы (табл. 2).

Рис. 4. Максовит с крупнопризматической отдельностью из зоны экзоконтакта: а — фрагмент колломорфной структуры кварц-шунгитового состава. Основная масса сложена кварц-углеродными и серицит-хлоритовыми агрегатами; б — фрагмент флюидальной структуры

Fig. 4. Maksovit with macroprismatic jointing from the exocontact zone: а — colloform structure fragment of quartz-shungite composition. The matrix consists of quartz-carbon and sericite-chlorite aggregates; б — fragment of fluidal structure

Рис. 5. Максовит с мелкопризматической отдельностью из зоны экзоконтакта: а — фрагмент пористой структуры; б — кварц-серицитовые прожилки с рудной минерализацией

Fig. 5. Maksovit with microprismatic jointing from the exocontact zone: а — fragment of porous structure; б — quartz-sericite streaks with ore mineralization

Таблица 1. Химический состав (мас.%) максовитов Максовской залежи

Table 1. Chemical composition (мас.%) of maksovites from the Maksovo body

Оксиды Oxides	Массивные породы Massive rocks	Брекчированные породы Brecciated rocks	Мелкопризматическая отдельность экзоконтактовой зоны Small-prismatic jointing of exocontact zone	Крупнопризматическая отдельность экзоконтактовой зоны Large-prismatic jointing of exocontact zone
SiO ₂	54.70	59.80	39.38	44.50
TiO ₂	0.25	0.12	0.31	0.23
Al ₂ O ₃	3.50	5.10	5.03	5.90
Fe ₂ O ₃	2.72	1.42	0.85	3.88
FeO	1.25	0.70	0.71	1.07
MnO	0.008	0.008	0.008	0.026
MgO	0.60	0.34	1.24	1.30
CaO	0.21	0.24	0.21	0.24
Na ₂ O	0.06	0.08	0.07	0.13
K ₂ O	0.74	0.95	1.11	0.98
H ₂ O	0.18	0.05	0.29	0.58
п. п. п.	35.40	30.70	50.25	40.80
P ₂ O ₅	0.19	0.12	0.30	0.20
Cr ₂ O ₃	0.012	0.010	<0.01	<0.01
V ₂ O ₅	0.041	0.054	0.054	0.050
SO ₃	0.027	0.27	0.17	0.09
Сумма Total	99.88	99.96	99.98	99.97
Св	2.32	1.46	0.38	0.11

Таблица 2. Петрофизические свойства максовитов Максовской залежи

Table 2. Petrophysical properties of maksovites from the Maksovo body

Значение Value	Массивные породы Massive rocks	Брекчированные породы Brecciated rocks	Мелкопризматическая отдельность экзоконтактовой зоны Small-prismatic jointing of exocontact zone	Крупнопризматическая отдельность экзоконтактовой зоны Large-prismatic jointing of exocontact zone
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	<u>2.30—2.36</u> 2.32	<u>2.38—2.42</u> 2.40	<u>2.13—2.18</u> 2.15	<u>2.19—2.25</u> 2.22
Плотность твердой фазы, г/см ³ Density of solid phase, g/cm ³	2.40	2.42	-	-
Водопоглощение, % Water absorption, %	<u>0.54—0.67</u> 0.63	<u>0.24—0.32</u> 0.28	<u>1.05—1.23</u> 1.17	<u>0.25—0.56</u> 0.43
Пористость эффективна, % Effective porosity, %	<u>1.28—1.55</u> 1.46	<u>0.57—0.79</u> 0.67	<u>2.24—2.67</u> 2.52	<u>0.55—1.12</u> 0.95
Общая пористость, % Total porosity, %	3.33	0.83	-	-
Предел прочности при одноосном сжатии в сухом состоянии, МПа Strength at uniaxial compression in a dry state, MPa	<u>82—109</u> 98	<u>107—122</u> 113	<u>46—63</u> 54	<u>88—111</u> 99

Брекчированные максовиты обладают более высокими значениями плотности и предела прочности при одноосном сжатии, невысокими значениями водопоглощения и общей пористости по сравнению с массивными максовитами. Очевидно, это связано с тем, что в брекчированных породах наблюдается интенсивное окварцевание цемента, вследствие чего порода становится более монолитной. Порода, сложенная преимущественно кварцем, имеет более плотную структуру, в ней меньше микротрещин, каверн и других структурных нарушений, следовательно, значение показателя пористости будет ниже.

Массивные максовиты имеют более высокие показатели водопоглощения (в 2,3 раза выше, чем у брекчированной разновидности) и общей пористости (в 4 раза больше, чем у пород с брекчиевой текстурой), что свидетельствует о внутренних неоднородностях структуры (поры, микротрещины, каверны) и снижает значение показателя прочности.

В экзоконтактовой зоне наблюдается снижение плотности пород за счет наличия пустот и пор, не заполненных минеральным веществом по сравнению с массивными и брекчированными разновидностями. При этом породы экзоконтактовой зоны с крупнопризматической отдельностью характеризуются более плотной структурой и высокими значениями предела прочности при одноосном сжатии по сравнению с породами мелкопризматической отдельности. В крупных призмах отдельности выявлена анизотропия прочности (коэффициент анизотропии 46 %), обусловленная структурной неоднородностью.

Выводы

Высокотемпературный расплав интрузии габбро-долеритов при внедрении в слаболитифицированные породы с органическим веществом (протомаксовиты) способствовал формированию экзо- и эндоконтактовых изменений. Прогрев горизонтов пород, не достигших к тому времени катагенетической стадии седиментогенеза, в результате глубокого преобразования органического вещества способствовал возникновению зоны приконтактовых изменений. Минералогическо-петрофизические исследования показали, что свойства максовитов из зоны верхнего экзоконтакта меняются по площади месторождения. Гелифицированные компоненты органического вещества в составе протомаксовитов при нагревании образовывали пористый природный кокс. Характерными особенностями природного кокса являются флюидальная микротекстура, высокая пористость, а также столбчатая полигональная отдельность в виде удлиненных шестигранных призм, ориентированных перпендикулярно контакту с интрузией. По мере удаления от контакта коксы сменяются максовитами, в которых признаки термального воздействия обнаруживаются только на микроскопическом уровне.

Признаками слабой литификации являются массивная текстура, отсутствие слоистости, практически полное отсутствие в породе кристаллических форм минеральных зерен. Наиболее литифицированные породы подверглись механическому воздействию внедряющейся интрузии в большей степени, и в результате хрупких деформаций возникли брекчированные максовиты.

Таким образом, механическое воздействие, а также термальные условия, возникшие в результате внедрения интрузии габбро-долеритов в разной степени литифицированные породы Максовского месторождения, способствовали изменению структурно-текстурных свойств и петрофизических характеристик максовитов.

Основными критериями качества высокоуглеродистых пород, определяющих их использование в различных отраслях промышленности, медицины, сельского и коммунального хозяйства, являются содержание и структура свободного (шунгитового) углерода и текстурные особенности породы.

Проведенные исследования показали, что максовиты экзоконтактовой зоны по прочностным свойствам близки к брекчированным разновидностям, однако отличаются более высокой пористостью. Поэтому целесообразна разработка их для производства щебня, применяемого на объектах с меньшей нагрузкой, то есть для дорог общего пользования, а также в качестве декоративного щебня в ландшафтных работах.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (№АААА-А18-118020690238-0, №АААА-А18-118020290175-2).

Литература

1. Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: Скандинавия, 2006. 80 с.
2. Иванов Ю. А., Мясникова И. П. Новые аспекты перспектив нефтегазоносности северных районов Сибирской платформы // Геология нефти и газа. 2000. № 3. URL: <http://www.geolib.ru/OilGasGeo/2000/03/Stat/stat04.html>
3. Иностранцев А. А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журн. 1879. Т. 11. № 5—6. С. 314—342.
4. Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России: Объяснительная записка. Россия, Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2002. 13 с.
5. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Отв. ред. М. М. Филиппов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. 207 с.
6. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. 282 с.
7. Филиппов М. М., Первунина А. В. Литогенетическое состояние сапропелитов при формировании купольных месторождений Онежской структуры // Глубинная нефть. 2014. Т. 2. № 3. С. 461—476.
8. 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. V. 39, Issue 2. 2001. pp. 243—256.
9. Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite — an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // Earth-Science Reviews. 1999. Vol.47. P. 1—240.
10. Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Series: Frontiers in Earth Sciences (Eds): Victor A. Melezhik, Anthony R. Prave, Eero J. Hanski, Anthony E. Fallick, Aivo Lepland, Lee R. Kump, Harald Strauss. Springer Berlin Heidelberg. V. 2. 2013, XXI, 1046 p.

References

1. *Atlas tekstur i struktur shungitonosnykh porod Onezhskogo sinklinoriya* (Atlas of the textures and structures of shungite-bearing rocks from the Onega synclinorium). Eds. M. M. Filippov, V. A. Melezhik. Petrozavodsk: Skandinaviya, 2006, p. 80.
2. Ivanov Yu. A., Myasnikova I. P. *Novye aspekty perspektiv neftegazonosnosti severnykh rajonov Sibirskoy platformy* (Assessment of the oil and gas potential of the northern areas of the Siberian Platform: new aspects). *Geologiya nefti i gaza*, 2000, No. 3, URL: <http://www.geolib.ru/OilGasGeo/2000/03/Stat/stat04.html>
3. Inostrancev A. A. *Novyj krajnij chlen v ryadu amorfnogo ugleroda* (A new marginal member in the amorphous carbon series). *Gornyy zhurnal*, 1879, V. 11, No. 5—6, pp. 314—342.
4. *Obshchaya stratigraficheskaya shkala nizhnego dokembriya Rossii. Ob"yasnitel'naya zapiska* (General Lower Precambrian stratigraphic scale of Russia. Explanatory note). Apatity: Kola Science centre RAS, 2002, p. 13.
5. *Organicheskoe veshchestvo shungitonosnykh porod Karelii (genezis, ehvolyuciya, metody izucheniya)* (Organic matter of Karelia's shungite-bearing rocks: genesis, evolution and research methods). Ed. M. M. Filippov. Petrozavodsk: Karelian Science Center RAS, 1994, p. 207.
6. Filippov M. M. *Shungitonosnye porody Onezhskoy struktury* (Shungite rocks of the Onega Structure). Petrozavodsk: Karelian Science centre RAS, 2002, p. 282.
7. Filippov M. M., Pervunina A. V. *Litogeneticheskoe sostoyanie sapropelitov pri formirovanii kupol'nykh mestorozhdenij Onezhskoy struktury* (Lithogenetic state of sapropelites upon the formation of domal deposits in the Onega Structure). *Glubinnaya neft*, V.2, No.3, 2014, pp. 461—476.
8. 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*, V. 39, Issue 2, 2001, pp. 243—256.
9. Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite — an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry. *Earth-Science Reviews*, 1999, V.47, pp. 1—40.
10. Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Series: *Frontiers in Earth Sciences* (Eds): Victor A. Melezhik, Anthony R. Prave, Eero J. Hanski, Anthony E. Fallick, Aivo Lepland, Lee R. Kump, Harald Strauss. Springer Berlin Heidelberg, V. 2, 2013, XXI, 1046 p.