УДК 550.4:552.578.3

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД, СИЛИЦИТОВ И ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ХАТЫСПЫТСКОЙ СВИТЫ ВЕНДА (эдиакария) СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

# Д.С. Мельник<sup>1,2</sup>, Т.М. Парфенова<sup>1,2</sup>, Д.В. Гражданкин<sup>1,2</sup>, В.И. Рогов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

Представлены результаты исследования органической геохимии карбонатных пород, силицитов и известковых аргиллитов хатыспытской свиты венда (эдиакария) северо-востока Сибирской платформы. Показано, что в разрезе чередуются интервалы преимущественно карбонатных пород, обедненных (содержание органического углерода ( $C_{opr}$ ) <0.1 %) и слабообогащенных органическим веществом (OB) ( $C_{opr}$  до 0.4 %), и интервалы глинисто-карбонатных, глинисто-кербонатных, карбонатнокремнистых пород и силицитов, обогащенных OB ( $C_{opr}$  до 1—4 %). Тонкослоистые известковые аргиллиты, аномально обогащенные OB (черные сланцы с  $C_{opr}$  на уровне 10 %), зафиксированы в маломощном интервале (до 10 см) в обнажении на р. Хорбусуонка. Установлено, что при накоплении осадков хатыспытской свиты окислительно-восстановительные условия в водном столбе менялись. В отдельные периоды времени возникала стратификация вод бассейна, сероводородное заражение придонных вод. Выполнена оценка катагенеза OB и генерационного потенциала пород хатыспытской свиты. На основе результатов геохимического исследования и обобщения сведений по строению осадочного чехла северо-востока Сибирской платформы дана оценка пород хатыспытской свиты как одного из источников углеводородов на этой территории.

Венд (эдиакарий), потенциально нефтематеринские породы, хатыспытская свита, черные сланцы, органическая геохимия, углеводороды-биомаркеры, Сибирская платформа, Оленекское поднятие

### ORGANIC GEOCHEMISTRY OF CARBONATE ROCKS, SILICITES AND BLACK SHALES OF THE VENDIAN (*Ediacaran*) KHATYSPYT FORMATION, NORTHEASTERN SIBERIA

#### D.S. Melnik, T.M. Parfenova, D.V. Grazhdankin, V.I. Rogov

The paper presents the results of the study of organic geochemistry of carbonate rocks, silicites, and calcareous mudstones of the Vendian (Ediacaran) Khatyspyt Formation in the northeast of the Siberian Platform. The distribution of dispersed organic matter (OM) is shown to be uneven. The formation comprises carbonatedominated intervals depleted in OM, with total organic carbon content (TOC) < 0.1%, or weakly enriched in OM (TOC up to 0.4%), interstratified with carbonate-shale, carbonate-shale-siliceous, carbonate-siliceous and siliceous intervals enriched in OM (TOC up to 1–4%). There is also a thin-layered calcareous mudstones anomalously enriched in OM (black shales with TOC at 10%) cropping out in the Khorbusuonka River valley (unit thickness 10 cm). The redox conditions in the water column varied during deposition of the Khatyspyt Formation. Certain intervals characterize a stratified water column and euxinic bottom water conditions. During the study, the assessment was conducted of the OM catagenesis and the generative potential of the Khatyspyt Formation. Based on the results of geochemical study and the synthesis of information on the geological structure of sedimentary succession in the northeastern Siberian Platform, the Khatyspyt Formation has been evaluated as one of the hydrocarbon sources for the territory.

Vendian (Ediacaran), potential source rock, Khatyspyt Formation, black shales, organic geochemistry, hydrocarbon-biomarkers, Siberian Platform, Olenek Uplift

#### введение

На Сибирской платформе вендские отложения нефте- и газоносны [Трофимук, 1960; Геология..., 1981; Мельников и др., 2005; Сурков и др., 2008]. При проведении региональных работ по оценке перспектив нефтегазоносности слабоизученных территорий актуальными остаются выявление и изучение потенциально нефтегазоматеринских пород в разрезе венда [Баженова и др., 1981, 2014; Каширцев, 2003, 2004; Тимошина, 2005; Дахнова и др., 2014; Иванова, 2016; Соболев и др., 2019; Фадеева и др., 2021]. На Сибирской платформе связи атомно-молекулярного состава нафтидов и рассеянного органи-

© Мельник Д.С.<sup>⊠</sup>, Парфенова Т.М., Гражданкин Д.В., Рогов В.И., 2023 <sup>∞</sup>e-mail: MelnikDS@ipgg.sbras.ru ческого вещества (OB) вендских отложений установлены на единичных объектах [Каширцев, 2003; Соболев, Кожевых, 2013; Дахнова и др., 2014; Иванова, 2016; Фадеева и др., 2021]. Это связано с высоким катагенезом OB, слабой сохранностью углеводородов-биомаркеров в породах докембрия.

Хатыспытская свита венда (эдиакария) распространена на северо-востоке Сибирской платформы [Журавлев, Сороков, 1954; Якшин, Воданюк, 1986; Nagovitsin et al., 2015]. Породы свиты обогащены рассяянным OB, зрелость которого оценивается на уровне начала мезокатагенеза, и еще с 1960-х годов рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских [Натапов, 1962; Баженова и др., 1981; Конторович и др., 1995; Каширцев, 2003]. Геохимия OB хатыспытской свиты изучена на небольшом количестве образцов, слабо исследованы распространение обогащенных и обедненных OB пород в разрезе и по латерали, особенности состава пород и компонентов OB, закономерности распределения биомаркеров [Натапов, 1962; Баженова и др., 1981; Конторович и др., 1995; Каширцев, 2003; Парфенова и др., 2010; Duda et al., 2016, 2020; Каширцев и др., 2018, 2019; Соболев и др., 2019].

Хатыспытские отложения исследуют палеонтологическими, геохимическими и другими методами, изучают вендские экосистемы, условия обитания биоты, сохранение следов докембрийских организмов в геологической летописи. В последние годы представлены новые результаты по изучению хемофоссилий, изотопов углерода ОВ и карбонатного вещества пород [Cui et al., 2016; Duda et al., 2016, 2020; Bykova et al., 2017; Каширцев и др., 2018, 2019].

Цель настоящей работы — на основе детального анализа представительной коллекции уточнить природу ОВ пород, выявить факторы, контролирующие содержание и состав компонентов ОВ, распределение органического углерода в разрезе, оценить породы хатыспытской свиты венда как один из возможных источников нефти на северо-востоке Сибирской платформы.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для настоящего исследования стала коллекция из 106 образцов хатыспытской свиты, собранная во время экспедиционных работ в бассейне р. Хорбусуонка (рис. 1, табл. 1) в 2006, 2009 гг.



# Рис. 1. Схема изученности разрезов хатыспытской свиты на северо-западном склоне Оленекского поднятия, изменение содержания ОВ и распространение нафтидов в вендских отложениях.

*I* — уровни отбора образцов, *2* — уровни макроскопических битумопроявлений в туркутской свите [Каширцев и др., 2019], *3* — уровни микроскопических битумопроявлений в хатыспытской свите [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022], *4* — номер обнажения, *5* — гидрография; Б-3410 — скв. Бурская-3410, Х-930 — скв. Хастахская-930, Ч-1 — скв. Чарчыкская-1.

Таблица 1.	Саблица 1. Характеристика пород, ОВ и групповой состав битумоидов						
Литология	Черные сланцы	Карбонатные и глинисто-карбонатно-кремнистые породы					
Битумоиды	Автохтонные	Преимущественно автохтонные	Биодеградированные параавтохтонные				
Количество образцов, шт.	2	92 (73)*	12				
НО, %	$\frac{73-75^{**}}{74}$	$\frac{1-96}{23}$	$\frac{4-74}{27}$				
C <sub>opr</sub> , %	$\frac{9.73-10.17}{9.95}$	$\frac{0.02-4.40}{0.37}$	$\frac{0.07-1.26}{0.51}$				
b <sub>хл</sub> , %	$\frac{0.31-0.39}{0.35}$	$\frac{0.002-0.69}{0.04}$	$\frac{0.009-0.22}{0.06}$				
β, %	$\frac{2.4-2.9}{2.6}$	$\frac{0.3-47.4}{8.7}$	$\frac{3.5-13.1}{9.0}$				
Насыщенные УВ, %	14	$\frac{9-66}{25}$	$\frac{9-48}{22}$				
Ароматические УВ, %	$\frac{19-28}{24}$	$\frac{0.3-27}{9}$	$\frac{1-24}{13}$				
Сумма УВ, %	$\frac{33-43}{37}$	$\frac{13-76}{33}$	$\frac{22-53}{35}$				
Смолы, %	$\frac{57-65}{61}$	$\frac{24-84}{63}$	$\frac{45-78}{59}$				
Асфальтены, %	$\frac{1-2}{1}$	<u>1—11 (28—29)</u> 4	$\frac{1-11}{6}$				
Насыщенные УВ/ Ароматические УВ	$\frac{0.5-0.8}{0.6}$	<u>0.4—11 (17—95)</u> 4	$\frac{0.5-15}{4}$				

\* Перед скобками указано количество образцов, для которых определено содержание НО и С<sub>орг</sub>, в скобках — для которых проводилась экстракция битумоидов.

\*\* Здесь и в табл. 2: над чертой — разброс, под чертой — среднее арифметическое, в скобках — аномальные значения.

Д.В. Гражданкиным, В.И. Роговым и в 2018 г. Д.С. Мельником. Исследование пород и ОВ проводили в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН, изотопный анализ углерода — в центре коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Породы дробили до 0.25 мм. Навески измельченных пород растворяли в соляной кислоте (10 %) для выделения нерастворимых остатков (НО). Методом сожжения НО образца с использованием экспресс-анализатора на углерод АН-7529 определяли содержание органического углерода (С<sub>орг</sub>). Пиролиз пород выполняли на приборе SR-Analyzer–POPI. Битумоиды экстрагировали хлороформом, очищали ртутью от элементарной серы [Винокур, Конторович, 1967]. Асфальтеновые компоненты битумоидов отделяли избытком петролейного эфира. Мальтены делили на фракции насыщенных углеводородов (УВ), ароматических соединений и смол методом колоночной хроматографии.

Алканы фракций насыщенных УВ анализировали на газожидкостном хроматографе Agilent 7820A, оснащенном кварцевой капиллярной неполярной колонкой с фазой HP-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0.25 мм, толщина нанесения неподвижной фазы — 0.25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель — гелий. Начальная температура — 100 °C (выдерживалась 4 мин), последующий нагрев — 4 °C/мин, конечная температура — 290 °C (выдерживалась 4 мин). Насыщенные полициклические УВ битумоидов изучали на хромато-масс-спектрометре (Agilent 6890, Agilent 5973N). Хроматограф оборудован кварцевой капиллярной колонкой с фазой HP-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0.25 мм, толщина нанесения неподвижной фазы — 0.25 мкм). Газ-носитель — гелий. Температурный режим — 100 °C (выдерживалась 4 мин), дальнейший нагрев 4 °C/мин до 290 °C (выдерживалась 20 мин). Запись ионного тока проходила в полном сканирующем режиме (m/z 50-550) и по ионам m/z 71, 123, 177, 182, 191, 217, 218. Энергия ионизации составляла 70 эВ, температура ионизации — 290 °C. Идентификация индивидуальных соединений проводилась путем сравнения масс-спектров NIST04.

Изотопный состав С<sub>орг</sub> пород определяли методом проточной масс-спектрометрии на массспектрометре Finnigan MAT-253 с использованием линии пробоподготовки Conflo + Flash ES-1112.

#### ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХАТЫСПЫТСКОЙ СВИТЫ

Хатыспытская свита, подстилающая ее маастахская и перекрывающая туркутская свиты составляют хорбусуонскую серию венда Оленекского поднятия [Журавлев, Сороков, 1954; Битерман, Горшкова, 1962; Якшин, Воданюк, 1986; Мельников и др., 2005; Rogov et al., 2012; Nagovitsin et al., 2015]. Породы серии обнажены вдоль р. Хорбусуонка и ее притоков (см. рис. 1). Хатыспытская свита разделена на четыре подсвиты [Nagovitsin et al., 2015]. В разрезах обнажений в верхнем течении руч. Анабыл туркутская свита перекрывает третью подсвиту хатыспытской свиты. В Лено-Анабарском прогибе к северо-западу от Оленекского поднятия в разрезах скважин Бурская-3410 и Чарчыкская-1 между маастахской и туркутской свитами залегает толща зеленовато-серых аргиллитов с прослойками темно-серых доломитов, местами с включениями пирита и битума, стратиграфический аналог хатыспытской свиты [Мельников и др., 2005; Nagovitsin et al., 2015]. В скважине Хастахская-930 эта толща не прослеживается, однако в нижней части туркутской свиты выделяется относительно маломощный (до 50 м) интервал глинистых известняков с прослоями аргиллита темно-коричневого цвета мощностью до 0.4 м. Интервал коррелируют с хатыспытской свитой [Nagovitsin et al., 2015].

Полевые наблюдения, макроскопическое описание пород, анализ пород в шлифах и определение содержаний нерастворимого остатка и органического углерода в породах позволяют констатировать, что основную массу разреза хатыспытской свиты составляют тонкослоистые и грубослоистые известня-



## Рис. 2. Литолого-стратиграфическая колонка и изменение геохимических характеристик пород и OB в сводном разрезе хатыспытской свиты на северо-западном склоне Оленекского поднятия (по материалам [Nagovitsin et al., 2015] с дополнениями авторов).

*I* — известняки, *2* — переслаивание известняков и аргиллитов, *3* — известняки обломочные, *4* — доломиты, *5* — доломиты микробиолитовые, *6* — аргиллиты, *7* — песчаники.

ки (редко доломитизированные), обедненные или слабообогащенные органическим веществом (рис. 2). В нижней части разреза свиты встречаются интервалы обломочных известняков. Во второй подсвите и нижней части третьей подсвиты широко распространены интервалы темно-серых и черных тонкоплитчатых и сланцеватых известняков и глинистых известняков, слабообогащенных OB, редко высокообогащенных OB. В нижней части второй подсвиты залегает маломощный (до 10 см) пласт черных сланцеватых известковых аргиллитов, аномально обогащенных OB (см. рис. 1). В разрезе третьей подсвиты резко выделяется интервал глинистых и кремнистых темно-серых и черных тонкоплитчатых и сланцеватых известняков и карбонатно-кремнистых пород (нижняя часть разреза 0605, см. рис. 1). Для этого интервала характерно высокое содержание нерастворимого остатка в породах. Выше в разрезе третьей подсвиты залегают в основном серые и темно-серые известняки, слабообогащенные OB. В четвертой подсвиты отмечаются как тонкоплитчатые, так и грубоплитчатые и обломочные известняки и карбонатно-кремнистые породы с повышенным и высоким содержанием нерастворимого остатка (см. рис. 2). Нередко в разрезе свиты отмечаются кремниевые конкреции.

Накопление хатыспытской свиты началось с формирования пачки аргиллитов и переслаивающихся известняков и аргиллитов. Вверх по разрезу первой и второй подсвит увеличивается мощность и количество пачек переслаивающихся известняков и аргиллитов, что характеризует этот интервал как трансгрессивный (67 м). К границе второй и третьей подсвит приурочена смена режима осадконакопления, которая выражается увеличением роли штормовых гравитационных потоков и, как следствие, темпов поступления карбонатного материала. Третья подсвита (100 м) имеет регрессивное строение. Ее верхним горизонтам свойственны эрозионные и волнистые поверхности, скопления обломков, слепки промоин и косая слоистость, что свидетельствует о переходе к обстановкам с высокой гидродинамикой. В разрезе четвертой подсвиты (17 м) вновь появляются пачки переслаивающихся аргиллитов и известняков, что характеризует ее как трансгрессивную последовательность. Таким образом, хатыспытская свита сложена трансгрессивными и регрессивным интервалами, накапливалась в условиях некомпенсированного осадконакопления. Общая мощность сводного разреза хатыспытской свиты составляет около 190 м (см. рис. 2) [Якшин, Воданюк, 1986; Nagovitsin et al., 2015; Гражданкин, Рогов, 2020].

#### ГЕОХИМИЯ ПОРОД И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

По литологии, содержанию OB в породах, битуминологическим характеристикам и особенностям состава и распределения насыщенных VB коллекция хатыспытской свиты была разделена на группы (см. табл. 1). К первой группе отнесены черные сланцы, тонкослоистые известковые аргиллиты (2 образца), аномально обогащенные рассеянным OB; ко второй (92 образца) — карбонатные, карбонатно-кремнистые и глинисто-кремнисто-карбонатные породы с преимущественно автохтонным (реже параавтохтонным) битумоидом. В третью группу включены карбонатные и кремнисто-карбонатные породы с биодеградированными параавтохтонными битумоидами, первые результаты исследования которых представлены в статьях [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022].

Характеристика черных сланцев и их OB. Содержание НО в образцах черных сланцев составляет 72.5—75.0 %,  $C_{opr} = 9.73$ —10.17 %, выход битумоида в среднем на уровне 0.35 %, величины битумоидного коэффициента ( $\beta$ ) — 3 % (рис. 3, см. табл. 1). В групповом составе битумоидов на насыщенные УВ приходится 14 %, содержание ароматических УВ в среднем равно 24 %, смол — 61 %, асфальтенов — 1 % (рис. 4, см. табл. 1). Значения  $\delta^{13}C_{opr}$  в НО равны –35.0 и –34.9 ‰. По данным пиролиза, «битумоидная» составляющая S<sub>1</sub> в среднем равна 1.1 мг УВ/г породы, «керогеновая» составляющая S<sub>2</sub> — 70.9 мг УВ/г породы, PI — 0.02, HI — 636 мг УВ/г С<sub>орг</sub>,  $T_{max} = 437$  °С (рис. 5, 6, табл. 2). Значения суммарного генерационного потенциала

S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub> достигают 73.5 мг УВ/г породы.

Нормальные алканы насыщенных фракций битумоидов черных сланцев имеют типовое для аквагенного ОВ распределение с мак-

### Рис. 3. Зависимость Успенского—Вассоевича для пород хатыспытской свиты.

<sup>1 —</sup> известковые аргиллиты (черные сланцы), 2 — карбонатные, кремнисто-глинисто-карбонатные и карбонатнокремнистые породы с преимущественно автохтонными битумоидами, 3 — карбонатные и карбонатно-кремнистые породы с биодеградированными параавтохтонными битумоидами.



симумом на n-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>, отношение n-C<sub>27</sub>/n-C<sub>17</sub> составляет 0.1 (рис. 7, a). Среди изопреноидных алканов доминируют пристан (Pr) и фитан (Ph). Значения отношений нормальных и изопреноидных алканов следующие: Pr/Ph = 1.0—1.1; Pr/n-C<sub>17</sub> = 0.4; Ph/n-C<sub>18</sub> = 0.6;  $\sum n$ -C<sub>*i*</sub>/ $\sum izo$ -C<sub>*i*</sub> = 4.4—4.5. Значения коэффициента нечетности (CPI) равны 1.1 (табл. 3).

Среди стеранов зарегистрированы стераны  $C_{27}-C_{30}$  и прегнаны  $C_{21}-C_{22}$ . Этилхолестан  $C_{29}$  доминирует среди гомологов  $C_{27}-C_{29}$ ,  $C_{29}/C_{27} = 2.5$ —2.6. Отношение изомеров  $C_{29}$  20S/(20S+20R) составляет 0.5, отношение суммы диастеранов к сумме регулярных — 0.2, отношение стеранов к прегнанам — 2.6—2.9, а суммы стеранов и прегнанов к терпанам — 0.13—0.14 (см. табл. 3).

Во фракции терпанов преобладают гопаны и гомогопаны (70 % на сумму терпанов). Относительно содержание трицикланов 24 %, тетрацикланов 2 %, моретанов 4 %. Значения отношения гопанов Ts/ Tm в среднем равны 0.5, гомогопанов  $C_{35}/C_{34} = 0.8$ , трицикланового индекса [Peters et al., 2005] (см. табл. 3) — 0.5. Содержание гаммацерана (Ga) составляет 0.1 % на сумму терпанов.

Характеристика пород, содержащих преимущественно автохтонный битумоид. Содержание органического углерода в породах изменяется от 0.02 до 4.40 %. В глинистых известняках значения C<sub>орг</sub> лежат в интервале 1.67—4.40 %, в известняках и карбонатно-кремнистых породах — 0.21—1.26 %, в чистых известняках и доломитах (редко окремненных) — 0.02—0.20 %.

Значения  $\delta^{13}C_{opr}$  изменяются от -37.8 до -28.5% (см. рис. 2), не зависят от содержаний НО и  $C_{opr}$ . В трех образцах значения  $\delta^{13}C_{opr}$  аномально высокие и составляют -26.8% в силицитах известковых ( $C_{opr} = 0.28$  %); -25.4 ‰ в доломитах с полостями окремнения ( $C_{opr} = 0.02$  %); -23.3 ‰ в тонкопереслаивающихся известковых и кремнистых породах ( $C_{opr} = 0.03$  %). Ранее [Cui et al., 2016] в результате изучения 179 проб хатыспытских пород показан широкий разброс значений  $\delta^{13}C_{opr}$  от -41.1 до -24.1 ‰, среднее равно -33.2 ‰. По данным [Knoll et al., 1995] (24 образца хатыспытской свиты), значения  $\delta^{13}C_{opr}$ лежат в пределах -34.6...-27.3 ‰ и в среднем составляют -31.2 ‰. Для керогена OB хатыспытской свиты характерны значения  $\delta^{13}$ С, равные -33.0...-32.3 ‰ [Parfenova et al., 2011]. Легкость изотопного состава углерода аквагенного OB протерозойских и фанерозойских пород впервые была установлена в середине 1980-х годов [Конторович и др., 1985а, 19856].

Минимальные значения  $\delta^{13}C_{opr}$  от -37.8 до -34.0 ‰, как правило, характеризуют среднюю часть третьей подсвиты (см. рис. 2). Это подтверждает ра-



нее зафиксированный уровень отклонения от -40





Усл. обозн. см. на рис. 3.

### Рис. 5. Диаграмма HI и T<sub>тах</sub> для пород хатыспытской свиты.

*I* — тип OB, *2* — границы типов OB, *3* — изолинии отражательной способности витринита. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3.

Паолица 2. Пиролитические характеристики пород						
Литология	Черные сланцы	Карбонатные и глинисто-карбонатно-кремнистые породы				
Битумоиды	Автохтонные	Преимущественно автохтонные	Биодеградированные параавтохтонные			
Количество образцов, шт.	2	38	9			
${\rm S}_{\rm l},$ мг УВ/г породы	$\frac{1.06-1.16}{1.11}$	$\frac{\underbrace{0.01-0.50}_{0.09}}{\underbrace{0.07-24.66}_{2.32}}$	$   \frac{0.02 - 0.67}{0.14} \\   \underline{0.21 - 7.84} \\   \underline{2.83} $			
$\mathbf{S}_2,$ мг УВ/г породы	<u>68.51—73.37</u> 70.94					
PI	0.02	$\frac{0.01-0.22}{0.07}$	$\frac{0.01-0.19}{0.06}$			
HI, мг УВ/г $\rm C_{opr}$	$\frac{628-644}{636}$	$\frac{45-560}{217}$	$\frac{57-622}{324}$			
$T_{\rm max}$ , °C	437	$\frac{431-444}{436}$	$\frac{423-436}{431}$			

Выходы битумоида составляют 0.002—0.690 % и зависят от содержаний  $C_{opr}$  (r = +0.77). Значения  $\beta$  изменяются обычно от 1.0 до 10.5 %, в некоторых образцах обедненных ОВ пород ( $C_{opr} < 0.2$  %) отмечаются высокие значения, до 47.4 %. Содержание насыщенных УВ, как правило, на уровне 9—38 %, ароматических УВ — 0.3—16.0 %, смол — 49—84 %, асфальтенов — 0.1—11.0 %. В редких случаях наблюдается повышенное содержание насыщенных УВ до 42—66 %, ароматических — до 18—28 %. В некоторых образцах повышено содержание асфальтенов до 28—29 % (см. табл. 1).



Рис. 6. Диаграмма  $\mathrm{S}_2$  и  $\mathrm{C}_{\mathrm{opr}}$ для пород хатыспытской свиты.

1 — границы типов OB; типы OB: 2 — первый (озерный), склонный к генерации нефти, 3 — второй (морской), склонный к генерации нефти, 4 — смешанный, склонный к генерации нефти и газа, 5 — третий, склонный к генерации газа, 6 — четвертый (инертный). Остальные усл. обозн. см. на рис. 3.

Пиролиз пород с содержанием  $C_{opr} > 0.1$  % показал, что значения  $S_1$  лежат в пределах 0.01— 0.47 мг УВ/г породы, а  $S_2 - 0.07$ —24.66 мг УВ/г породы, РІ — 0.01—0.22 (обычно <0.1), НІ > 45—560 (обычно >150 мг УВ/г  $C_{opr}$ ),  $T_{max} = 431$ —444 °С (в среднем 436 °С). Величины  $S_1$  и  $S_2$  возрастают с увеличением содержания  $C_{opr}$  в породах (r = +0.91 и +0.98 соответственно). Среднее значение генерационного потенциала ( $S_1 + S_2$ ) равно 2.4 мг УВ/г породы, максимальное — 25.1 мг УВ/г породы (см. табл. 2).

Максимум распределения нормальных алканов на n- $C_{17}$  типичен для карбонатных и карбонатнокремнистых пород, обогащенных OB (см. рис. 7, 6,  $\partial$ ). Для большей части пород максимум представлен широкой областью высоких пиков n- $C_{19}$ - $C_{25}$  (см. рис. 7, e). Для пород, обедненных OB, характерен узкий пик распределения алканов, приходящийся на n- $C_{23}$ - $C_{25}$  (см. рис. 7, e, e). Отношение n- $C_{27}/n$ - $C_{17}$ изменяется в широких пределах от 0.1 до 6.4 (редко возрастает до 14.7—25.0) и в среднем 2.3. Индекс СРІ в среднем равен 1,1. Значения отношения Pr/Ph изменяются в пределах 0.2—1.2 и в среднем составляют 0.6. Отношения Pr/n- $C_{17}$  и Ph/n- $C_{18}$  в среднем равны 0.3 и 0.4 соответственно, а в глинистом известняке, обогащенном OB ( $C_{opr} = 4.40$  %), они повышены до 0.4 и 0.7 соответственно. Отношение  $\sum n$ - $C_i/\sum izo$ - $C_i$  в среднем равно 15 (см. табл. 3). В единичных образцах в низких концентрациях были зафиксированы 12- и 13-монометилалканы (см. рис. 7, e, e). Их присутствие подтверждается анализом масс-хроматограмм по m/z 182, 196.

Среди стеранов, как правило, доминирует этилхолестан  $C_{29}$ , в нескольких образцах как обедненных, так и обогащенных ОВ пород фиксируются близкие концентрации гомологов  $C_{27}$  и  $C_{29}$  (рис. 8, *a*). Процентное соотношение средних концентраций гомологов стеранов  $C_{27}$ :  $C_{28}$ :  $C_{29}$  составляет 24 : 15 : 61, отношение  $C_{29}/C_{27}$  обычно на уровне 2.0—3.9, в нескольких образцах равно 1.0—1.8. Отношение изомеров  $C_{29}$  20S/(20S + 20R) = 0.4—0.5, диастеранов к регулярным стеранам — 0.1—0.8 (не зависит от литологии и содержания ОВ в породах). Отношение стеранов к прегнанам изменяется от 2 до 19 и воз-

Таблица	3.	(	Соотношение УВ	битумоидов	
Литология		Черные сланцы	Карбонатные и глинисто-карбонатно-кремнистые породы		
Битумоиды		Автохтонные	Преимущественно автохтонные	Биодеградированные параавтохтонные	
Количество образцов, шт.		2	69	12	
Алканы	Pr/Ph		1.0-1.1/1.0	0.2—1.2/0.6	0.3—1.0/0.7
	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>		0.4	0.2—1.0/0.3	0.2-0.4/0.3
	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>		0.6	0.2-1.1/0.4	0.3-0.5/0.4
	<i>n</i> -C <sub>27</sub> / <i>n</i> -C <sub>17</sub>		0.1	0.2—6.4 (14.7—25.0)/1.4	0.4-1.6/0.8
	$\sum n - C_i / \sum izo - C_i$		4—5/4	4—57/16	10—20/14
	CPI		1.1	0.9—1.4/1.1	1.0-1.5/1.1
Стераны	В % на сумму С <sub>27</sub> –С <sub>29</sub>	C <sub>27</sub>	24—25/24	17—36/23	21—36/26
		$C_{28}$	14	10—27/15	12—28/18
		C <sub>29</sub>	62-63/62	38—71/61	37—63/56
	$C_{29}/C_{27}$		2.5-2.6/2.6	1.0—3.9/2.7	1.0-2.9/2.2
	$C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$		0.2-0.6/0.4	0.2-0.6/0.4	0.3-0.5/0.4
	Диастераны/Регулярные стераны		0.2	0.1-0.8/0.3	0.1-0.6/0.2
	Стераны/Прегнаны		3	2—18/9	4—11/7
	(Стераны+прегнаны)/Терпаны		0.13-0.14/0.14	0.09-0.46/0.23	0.12-0.31/0.18
Терпаны	В % на сумму терпанов	Гопаны	33	20-42/32	23—39/31
		Гомогопаны	36—37/37	27—70/48	28—64/50
		Трицикланы	24—25/24	5—38/12	6—29/12
		Тетрацикланы	2	1—4/2	2-5/3
		Моретаны	4	2—12/5	3-6/4
	ТЦИ		0.5	0.1—1.3/0.5	0.3—1.1/0.6
	Ts/Tm		0.5	0.2—1.0 (1.2)/0.5	0.1-0.9/0.5
	Гопаны С <sub>29</sub> /С <sub>30</sub>		0.6-0.7/0.7	0.5—1.0 (1.1)/0.7	0.5-0.9/0.8
	Гомогопаны С <sub>35</sub> /С <sub>34</sub>		0.8-0.9/0.8	0.6—2.9/1.2	0.8—1.3/1.0
	Ga, %		0.1	0.4—9.9/2.4	0.4-7.9/4.8

Примечание. Перед косой чертой – разброс значений, после — среднее, в скобках указаны аномальные значения. СРІ — коэффициент нечетности нормальных алканов (СРІ =  $0.5 \times ((C_{25}-C_{33})_{\text{нечетные}}/(C_{26}-C_{34})_{\text{четные}} + ((C_{25}-C_{33})_{\text{нечетные}}/(C_{26}-C_{32})_{\text{четные}})$ ; ТЦИ — трициклановый индекс (ТЦИ =  $2 \times C_{19} - C_{20}/C_{23} - C_{26}$ ).

растает с отношением стеранов C<sub>29</sub>/C<sub>27</sub> (*r* = +0.68). Отношение суммы стеранов и прегнанов к терпанам изменяется в широких пределах 0.09—0.46, в среднем составляя 0.23 (см. табл. 3).

В группе терпанов среднее содержание гопанов и гомогопанов составляет 32 и 48 % соответственно (их суммы 80 %), трицикланов — 13 %, тетрацикланов — 2 %, моретанов — 5 % (см. рис. 9, табл. 3).



## Рис. 7. Типовые газожидкостные хроматограммы насыщенных фракций битумоидов пород хатыспытской свиты.

*а* — известковый аргиллит (черный сланец); *б* — глинистый известняк; *в*, *г* — известняк; *д* — известковый силицит; *е* — известняк окремненный; *n*-*C<sub>i</sub>* — нормальные алканы, где *i* — количество атомов углерода в молекуле, Pr — пристан, Ph — фитан, черные кружки — парные пики 12- и 13-монометилалканов.



#### Рис. 8. Типовые масс-хроматограммы по *m/z* 217 насыщенных фракций битумоидов пород хатыспытской свиты.

a — распределение стеранов, в котором  $C_{29} > C_{27}$ ;  $\delta$  — распределение стеранов, в котором  $C_{29} \sim C_{27}$ ;  $C_i$  — стераны, где i — количество атомов углерода в молекуле, черные кружки — диастераны.

Значения ТЦИ, как правило, меньше 1. Значения Тs/Tm варьируют в широких пределах от 0.2 до 1.2 и в среднем составляют 0.5. Они возрастают с уменьшением значения отношения стеранов  $C_{29}/C_{27}$  (r = -0.52). По масс-ионам 384, 369, 191 и 163 был идентифицирован 29,30-бисноргопан  $C_{28}$ . Характер распределения гомогопанов непостоянный. В одних пробах наблюдается уменьшение концентраций в ряду  $C_{31} > C_{32} > C_{33} > C_{34} > C_{35}$  (см. рис. 9, *a*), в других — гомогопан  $C_{35}$  преобладает над  $C_{34}$  (см. рис. 9, *б*). Значения отношения  $C_{35}/C_{34}$  варьируют от 0.6 до 2.9. Среди терпанов зарегистрирован гаммацеран в различных концентрациях — от 0.1 до 9.9 % на сумму всех терпанов (см. рис. 9 *a*, *б*; табл. 3). Распределение гомогопанов и относительное содержание гаммацерана не связаны с распределением стеранов  $C_{29}/C_{27}$ .

Характеристика пород, содержащих биодеградированный параавтохтонный битумоид. Содержание НО и С<sub>орг</sub> изменяется в пределах 4—78 и 0.07—1.26 % соответственно. Изотопный состав углерода ОВ характеризуется значениями  $\delta^{13}$ С<sub>орг</sub> –34.7…-29.8 ‰. Выходы битумоидов равны 0.009— 0.22 % (в среднем 0.60 %). Значения  $\beta = 4$ —13 %. В битумоидах доля насыщенных УВ 9—27 % (в одном образце 48 %), ароматических соединений от 1 до 24 %, смол 47—78 %, асфальтенов 1—11 % (см. рис. 4; табл. 1). Пиролитические характеристики пород следующие: S<sub>1</sub> = 0.02—0.67 мг УВ/г породы; S<sub>2</sub> = = 0.21—7.84 мг УВ/ г породы; PI = 0.01—0.19; HI = 57—622 мг УВ/г С<sub>орг</sub>;  $T_{max} = 423$ —436 °С (см. рис. 5, 6). Значения S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub> составляют 0.26—8.51 мг УВ/г породы, и в среднем равны 2.97 мг УВ/г породы (см. табл. 2).

На газожидкостных хроматограммах насыщенных фракций биодеградированных битумоидов хатыспытской свиты наблюдаются высокие «нафтеновые горбы» [Петров, 1984] или области неразделенных УВ, а также высокие пики терпанов, часто превышающие пики нормальных алканов [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022]. Разбросы значений основных алкановых отношений следующие:  $n-C_{27}/n-C_{17} = 0.4$ —1.6; Pr/Ph = 0.3—0.9;  $Pr/n-C_{17} = 0.2$ —0.4;  $Ph/n-C_{18} = 0.3$ —0.5; CPI = 1.0—1.2 (1.5 в одном образце);  $\sum n-C_{12}/\sum izo-C_{13} = 10$ —20 (см. табл. 3).

Распределение стеранов в биодеградированных битумоидах повторяет картину, характерную для преимущественно автохтонных битумоидов. Среди стеранов доминирует, как правило, этилхолестан



### Рис. 9. Типовые масс-хроматограммы по *m*/*z* 191 насыщенных фракций битумоидов пород хатыспытской свиты.

a — распределение терпанов, в котором Ga < 1 %, гомогопаны C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> < 1;  $\delta$  — распределение терпанов, в котором Ga > 1 %, C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> > 1; Tr<sub>i</sub> — трицикланы, Tet<sub>i</sub> — тетрацикланы, C<sub>i</sub> — гопаны и гомогопаны ( $\alpha\beta$ ), где *i* — количество атомов углерода в молекуле, C<sub>28</sub> — 29,30-бисноргопан, Ts — триснорнеогопан, Tm — трисноргопан, Ga — гаммацеран.

 $C_{29}$  ( $C_{29}/C_{27} = 2.1$ —2.9), в двух образцах концентрации  $C_{29}$  и  $C_{27}$  близки ( $C_{29}/C_{27} = 1.0$ —1.3). Отношения  $C_{29}$  20S/(20S + 20R) и  $C_{29}$   $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$  в среднем равны 0.4 и 0.5 соответственно. Отношение стеранов к прегнанам изменяется от 4 до 11, диастеранов к регулярным стеранам обычно равно 0.1—0.3, в двух образцах повышено до 0.5—0.6 (повышение не связано с содержанием НО и  $C_{opr}$  в породах), стеранов и прегнанов к терпанам — 0.12—0.31 (см. табл. 3).

Исследование терпановых УВ показало, что на масс-хроматограммах по m/z 177 элюируются деметилированные 25-норгопаны, 25-нортетрациклан  $C_{23}$ , в ряде проб отмечаются гомологи 25-нортрицикланов [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022]. Несмотря на это, установлено, что средние содержания гопанов и гомогопанов (81 %), трицикланов (12 %), тетрацикланов (3 %) и моретанов (4 %) схожи с распределением терпанов в преимущественно автохтонных битумоидах. Значения ТЦИ меньше 1, Ts/ Tm = 0.1—0.9 (среднее — 0.5); гомогопанов  $C_{35}/C_{34} = 0.9$ —1.3. Идентифицирован 29,30-бисноргопан  $C_{28}$ . Содержание гамма-церана изменяется от 0.02 до 7.90 % (см. табл. 3).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При диагностике потенциально нефтематеринских пород обычно опираются на следующие критерии: 1) обогащенность пород рассеянным OB; 2) предпочтительно аквагенный (морской) тип OB; 3) стадия катагенеза OB, соответствующая главной зоне нефтеобразования; 4) следы первичной миграции битумоидов; 5) корреляция атомно-молекулярного состава компонентов рассеянного OB потенциально нефтематеринских пород и нафтидов [Неручев, 1962; Вассоевич, 1967; Конторович и др., 1967; Конторович, 1976; Тиссо, Вельте, 1981; Баженова и др., 1981]. Рассмотрим каждый из этих критериев подробнее для хатыспытской свиты.

Обогащенность органическим веществом, генерационный потенциал пород. Настоящее исследование коллекции образцов и обобщение опубликованных данных показывает, что породы хатыспытской свиты неравномерно обогащены рассеянным ОВ. Анализ показал, что в среднем содержание С<sub>орг</sub> в породах составляет 0.2—0.3 %. Примерно в половине образцов содержание С<sub>орг</sub> в породе превышает кларковые значения — 0.2 % для карбонатных пород [Вассоевич, 1967], а в 70 % от всех образцов —  $C_{opr} > 0.1$  %. В разрезе чередуются интервалы преимущественно карбонатных пород, обедненных ( $C_{opr} < 0.1$  %) и слабообогащенных ОВ ( $C_{opr}$  до 0.4 %), и интервалы глинисто-карбонатных, глинисто-кербонатных, карбонатно-кремнистых пород и силицитов, обогащенных ОВ ( $C_{opr}$  до 1—4 %). Наиболее обогащенные ОВ породы ( $C_{opr} > 1$  %) распространены в разрезе второй подсвиты хатыспытской свиты, реже — в третьей и четвертой подсвитах (см. рис. 1, 2).

Ранее в литературе описывались черные сланцы (С<sub>орг</sub> от 12 до 17 % [Натапов, 1962; Баженова и др., 1981]), однако неясным остается их распространение в разрезе и частота встречаемости. Новые полевые наблюдения выявили маломощный интервал черных сланцев (до 10 см) в обнажении 0601 в нижней части второй подсвиты (см. рис. 1, 2). Некоторые интервалы разреза засыпаны, возможность исследовать их в естественных выходах отсутствует.

Результаты литолого-седиментологических исследований указывают на то, что вторая подсвита представляет собой крупную трансгрессивную последовательность, и на постепенное углубление палеобассейна в север-северо-западном направлении [Гражданкин, Рогов, 2020]. Это позволяет предполагать образование осадков, аномально обогащенных OB, в условиях высоких темпов прогибания бассейна и их широкое распространение в разрезах хатыспытской свиты к север-северо-западу от Оленскского поднятия. Это предположение согласуется с представлением о том, что максимальные значения С<sub>орг</sub> в хатыспытской свите прогнозируются на территории, примыкающей к Оленскскому поднятию с севера [Соболев и др., 2019; Лежнин и др., 2021]. Трансгрессивный характер второй подсвиты позволяет допускать, что в зашельфовой области вследствие дефицита осадков одновозрастные отложения будут представлены глинистым конденсированным разрезом. Таким образом, несмотря на то, что в Лено-Анабарском прогибе не выделяется хатыспытская свита, ее стратиграфические аналоги здесь несомненно присутствуют, и проблема распространения пород, аномально обогащенных OB, тре-бует дальнейшего изучения.

В соответствии с классификацией Б. Тиссо и Д. Вельте [1981] по величине S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>, породы хатыспытской свиты часто обладают низким генерационным потенциалом. В отдельных слоях хатыспытских отложений породы имеют умеренный и высокий генерационный потенциал.

Биологические источники OB. Присутствие стеранов в ископаемом OB свидетельствует о развитии эукариотических сообществ, а гопанов и гомогопанов — о развитии прокариотических сообществ [Peters et al., 2005]. Изопреноиды в насыщенных фракциях битумоидов могут свидетельствовать о вкладе фотосинтезирующих организмов в ископаемое OB (водоросли, цианобактерии). Известно также, что изопреноиды принимают участие в формировании клеточной мембраны у архей [Peters et al., 2005]. Трицикланы в OB могут быть связаны с празинофитовыми водорослями *Tasmanites* или органическими остатками *Leiosphaeridia* [Greenwood et al., 2000; Dutta et al., 2006]. Существенные изменения значений отношения (стераны + прегнаны)/терпаны от 0.1 до 0.5 отражают вариации вклада эукариот и прокариот в биосообщество, обитавшее в хатыспытском море, и, возможно, степень бактериального преобразования OB при формировании осадка.

Для углеводородов битумоидов черных сланцев характерно несколько особенностей их распределения. Во-первых, фиксируются очень низкие значения отношения стеранов и прегнанов к терпанам (0.13—0.14), что указывает на повышенный вклад прокариот в ОВ [Петров, 1984; Peters et al., 2005]. Во-вторых, отмечаются повышенные содержания изопреноидов во фракции алканов, в особенности пристана и фитана (Pr/n-C<sub>17</sub> и Ph/n-C<sub>18</sub> равны 0.41—0.42 и 0.55—0.56 соответственно;  $\sum n-C_i / \sum izo-C_i = 4.4 - 4.5$ , тогда как в среднем для хатыспытской свиты — 15 (см. табл. 3)). Известно, что одним из источников пристана и фитана в ископаемом ОВ является фитол в составе молекулы хлорофилла фото-синтезирующих организмов [Dean, Whitehead, 1961; Philp, 1985]. Можно предполагать, что одним из основных биологических источников ОВ черных сланцев были фотосинтезирующие прокариоты, вероятнее всего, цианобактерии.

**Условия формирования ОВ пород.** Значения HI, как правило, больше 150 мг УВ/г С<sub>орг</sub> (достигают 622 мг УВ/г С<sub>орг</sub> в черных сланцах), распределения алкановых, стерановых и терпановых УВ в насыщенных фракциях битумоидов, легкий изотопный состав углерода нерастворимых остатков характеризуют ОВ хатыспытской свиты как типовое аквагенное морское (II тип керогена), обладающее высоким генерационным потенциалом [Конторович, 1976; Конторович и др., 1985а, 19856; Peters et al., 2005]. Низкие значения водородного индекса (< 150 мг УВ/г С<sub>орг</sub>) могут быть связаны с субокислительными обстановками на этапе преобразования ОВ в диагенезе [Парфенова и др., 2010; Parfenova et al., 2011].

Изменение по разрезу таких параметров, как отношение Pr/Ph (0.3—1.2), гомогопанов  $C_{35}/C_{34}$  (0.6—2.9), а также концентраций гаммацерана (0.1—9.9 %), свидетельствует о непостоянстве окислительно-восстановительных обстановок при формировании осадков хатыспытской свиты. Значения отношения Pr/Ph, как правило, меньше 1 указывают на восстановительные условия во время осадконакопления. Повышенное и высокое содержание гаммацерана в серии проб указывает на периоды возникновения стратификации вод бассейна [Sinninghe Damste et al., 1995а]. Высокие концентрации этого углеводорода в OB хатыспытской свиты связывают с развитием гиперсоленых обстановок [Конторович и др., 1995; Каширцев, 2003; Парфенова и др., 2010; Duda et al., 2020]. Однако минеральные признаки повышенной солености вод при анализе пород пока не найдены. Таким образом, вопрос о солености вод хатыспытского бассейна остается открытым. Значения отношения гомогопанов  $C_{35}/C_{34}$  выше 1 (почти в половине образцов) могут свидетельствовать о возникновении сероводородного заражения (эвксинии) придонных вод и осадка [Sinninghe Damste et al., 1995b; Каширцев, 2003]. Для OB хатыспытской свиты значения  $C_{35}/C_{34}$  обычно растут с содержанием гаммацерана в терпанах [Melnik et al., 2019].

Отложения, сформировавшиеся в бескислородных условиях с сероводородным заражением придонных вод, приурочены главным образом ко второй подсвите и нижней части третьей подсвиты хатыспытской свиты — верхней части трансгрессивного фациального ряда и нижней части регрессивного фациального ряда [Melnik et al., 2019; Гражданкин, Рогов, 2020]. В этой части разреза также отсутствуют интервалы обломочных известняков, происхождение которых связывается с подводным обрушением и оползанием в условиях высоких темпов прогибания и карбонатной седиментации. По-видимому, бескислородные и эвксинные условия явились результатом интенсивного прогибания осадочного бассейна и поступлением на шельф глубинных вод с низким содержанием кислорода.

Зрелость органического вещества и следы первичной миграции битумоидов. Результаты пиролиза ( $T_{max} = 436$  °C, HI = 149—622 мг УВ/г С<sub>орг</sub>, PI < 0.1), преобладание смол в групповом составе битумоидов черных сланцев, известняков и глинисто-карбонатно-кремнистых породах (в среднем на уровне 60 %), значения молекулярных параметров (CPI = 1.1, Ts/Tm = 0.5, стераны C<sub>29</sub> 20S/(20S + 20R) = = 0.5) свидетельствуют, что ОВ хатыспытской свиты в разрезе венда Оленекского поднятия достигло начала главной зоны нефтеобразования, его зрелость соответствует началу мезокатагенеза MK<sub>1</sub><sup>1</sup> (по шкале А.Э. Конторовича) [Конторович, 1976; Петров, 1984; Баженова и др., 1981; Конторович и др., 1995; Каширцев, 2003; Peters et al., 2005; Парфенова и др., 2010; Duda et al., 2020].

По современным представлениям на основе результатов геологической съемки и сейсмических данных, неопротерозойские отложения погружаются на глубину в западном (Суханская впадина), северном и восточном направлениях (Лено-Анабарский прогиб) от Оленекского поднятия [Соболев и др., 2019; Конторович и др., 2020; Лежнин и др., 2021]. В этих районах катагенез ОВ вендских отложений может быть значительно выше и достигать градаций апокатагенеза [Соболев и др., 2019; Лежнин и др., 2021]. Таким образом, потенциально нефтематеринские породы хатыспытской свиты могли генерировать как нефти, так и газы.

На битуминозность пород хатыспытской свиты указывали еще с середины XX века при описании ее разрезов. Породы хатыспытских отложений часто имеют темно-серую и черную окраску, при раскалывании имеют типичный нефтяной и сероводородный запах [Журавлев, Сороков, 1954; Битерман, Горшкова, 1962; Натапов, 1962; Якшин, Воданюк, 1986].

Известно, что прямые зависимости величин  $b_{xn}$ ,  $S_1$  и  $S_2$  от содержания  $C_{opr}$  характеризуют потенциально нефтематеринские породы [Неручев, 1962; Вассоевич, 1967; Конторович, 1976; Тиссо, Вельте, 1981; Баженова и др., 1981]. Хатыспытской свите свойственно увеличение  $b_{xn}$ ,  $S_1$  и  $S_2$  с ростом содержания  $C_{opr}$  (r = +0.77, +0.91 и +0.98 соответственно, для пород с преимущественно автохтонными битумоидами).

Высокие значения β (до 20—50 %), PI (до 0.14—0.22), повышенное содержание насыщенных и ароматических УВ в групповом составе некоторых битумоидов (в сумме до 50—70 %) указывают на протекавшие процессы первичной миграции битумоидов в породах хатыспытской свиты [Конторович, 1976; Peters, 1986]. При этом по составу УВ отличий между автохтонными и параавтохтонными битумоидами хатыспытской свиты не выявлено, что указывает на их генетическую связь.

Высокие «нафтеновые горбы» и пики терпанов, превышающие пики нормальных алканов на ГЖхроматограммах, а также обнаруженные на масс-хроматограммах по *m/z* 191 и 177 деметилированные 25-норметилгопаны, трицикланы и тетрацикланы свидетельствуют о бактериальном окислении в гипергенезе молекулярных компонентов битумоидов, не связанных с минеральной матрицей пород [Peters et al., 2005]. Исследование шлифов пород под петрографическим микроскопом позволило обнаружить в микротрещинах и кавернах карбонатных и карбонатно-кремнистых пород перераспределенные компоненты битумоидов. По распределению насыщенных углеводородов-биомаркеров установлено, что биодеградированные битумоиды связаны с рассеянным органическим веществом хатыспытской свиты [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022]. Анализ распределения параавтохтонных биодеградированных битумоидов в породах показал, что они чаще встречаются в верхней части разреза, в третьей и четвертой подсвитах хатыспытской свиты (см. рис. 1). Ранее сообщалось о макропроявлениях битумов в разрезе хатыспытской свиты [Грамберг, 1958; Баженова и др., 1981; Якшин, Воданюк, 1986] и туркутской свиты [Каширцев, 1988, 2003].

Особенности молекулярного состава насыщенных углеводородов и корреляция рассеянного ОВ и нафтидов. Новое исследование подтвердило, что для ОВ хатыспытской свиты не характерно при-

сутствие 12- и 13-монометилалканов в высоких концентрациях [Каширцев, 2003; Парфенова и др., 2010; Баженова и др., 2014]. Вместе с тем в серии образцов автохтонных и параавтохтонных битумодов хатыспытской свиты 12- и 13-монометилалканы были обнаружены на газожидкостных хроматограммах (см. рис. 7, *в*, *г*) и на *m/z* по 71, 182. Для нафтидов северо-востока и востока Сибирской платформы 12- и 13-монометилалканы не типичны либо присутствуют в очень низких концентрациях [Каширцев, 2003, 2004; Тимошина, 2005; Каширцев и др., 2009; Конторович и др., 2014; Парфенова и др., 2014; Баженова и др., 2017].

Отмечено, что в насыщенных фракциях битумоидов хатыспытской свиты преобладает этилхолестан С<sub>29</sub> [Каширцев, 2003, 2004; Парфенова и др., 2010; Баженова и др., 2014]. В серии проб как автохтонных, так и параавтохтонных битумоидов хатыспытской свиты распределение стеранов отличается — концентрации холестана и этилхолестана приблизительно равны (см. рис. 8, *б*). Это может быть связано с изменением вклада различных эукариотических сообществ в рассеянное OB.

Гаммацеран является характерным биомаркером битумов в вендских и раннекембрийских отложениях северо-востока Сибирской платформы, на Восточно-Куонамском и Центрально-Оленекском битумных скоплениях. По его высоким концентрациям была обоснована генетическая связь природных битумов с рассеянным ОВ хатыспытской свиты [Каширцев, 1988, 2003; Парфенова и др., 2018]. Исследование представительной коллекции образцов показало, что относительное содержание гаммацерана среди терпанов ОВ хатыспытской свиты значительно варьирует от 0.1 до 9.9 %, при этом оно часто понижается до 0.1—0.4 в черных сланцах и других породах (см. табл. 3).

По комплексу атомно-молекулярных характеристик (преобладание стеранов  $C_{29}$  над  $C_{27}$ , высокие концентрации гаммацерана (> 3 %), изотопный состав углерода  $\delta^{13}C_{opr}$  в среднем от -34 до -30%) подтверждена связь между рассеянным OB хатыспытской свиты и битумами Восточно-Анабарского и Центрально-Оленекского скоплений в вендских и нижнекембрийских отложениях [Каширцев, 1988, 2003, 2004; Парфенова и др., 2010; Каширцев и др., 2019]. Вместе с тем установлено новое для OB хатыспытской свиты распределение стеранов ( $C_{29} \approx C_{27}$ ), зафиксированы низкие концентрации гаммацерана (до 0.1 % на сумму терпанов), 12- и 13-монометилалканы в низких концентрациях. Нефтематеринские породы хатыспытской свиты, вероятно, могли генерировать нафтиды с такими особенностями распределения насыщенных УВ. Это подтверждено исследованием микронафтидов (биодеградированных параавтохтонных битумоидов) [Мельник и др., 2020; Мельник, 2022]. Залежей нефти или битумов, связанных с реализацией генерационного потенциала этих пород, включая черные сланцы, пока не обнаружено.

#### выводы

Исследование органической геохимии пород хатыспытской свиты показало, что в разрезе вендских отложений чередуются обогащенные потенциально нефтематеринские породы с обедненными рассеянным OB (C<sub>орг</sub> < 0.2 %) карбонатными породами и силицитами. Тонкие прослои пород с лучшими генерационными свойствами распространены в отложениях второй, третьей и четвертой подсвит.

Новое исследование позволило подтвердить, что хатыспытская свита является потенциально нефтематеринской. В породах ее третьей и четвертой подсвит обнаружены рассеянные в основном биодеградированные битумопроявления, что указывает на геохимические предпосылки нефтеносности самих хатыспытских отложений. Возможно, благоприятные геологические условия для реализации генерационного потенциала и формирования залежей углеводородов будут установлены при изучении вендских и кембрийских осадочных комплексов Суханского бассейна бурением с отбором керна и геофизическими методами. Выявленные близкие геохимические характеристики рассеянного ОВ хатыспытской свиты с природными битумами Восточно-Анабарского битумного поля позволили предполагать распространение хатыспытской свиты в южном и западном направлениях от Оленекского поднятия [Каширцев и др., 2019]. Для уточнения оценки перспектив нефтегазоносности на территории Анабарской и Лено-Анабарской нефтегазоносных областей необходимо дальнейшее комплексное геолого-геохимическое и геофизическое изучение Суханской впадины и Лено-Анабарского прогиба.

Авторы выражают признательность А.Э. Конторовичу за ценные рекомендации, благодарность В.А. Каширцеву и П.Н. Соболеву за конструктивные и доброжелательные критические замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Исследование выполнено в рамках проектов НИР № FWZZ-2022-0002, FWZZ-2022-0011 и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-35-90029).

#### ЛИТЕРАТУРА

Баженова Т.К., Белецкая С.Н., Беляева Л.С., Биккенина Д.А., Гурко Н.Н., Ивановская А.В., Ипатов Ю.И., Кичуева У.О., Макаров К.К., Неручев С.Г., Парпарова Г.М., Рогозина Е.А., Рудавская В.А., Соловьева И.Л., Файззулина Е.М., Шапиро А.И., Шиманский В.К., Шуменкова Ю.М., Арефьев О.А., Гуляева Н.Д., Кулибакина И.Б., Работнов В.Т., Прохоров В.С., Шадский И.П. Органическая геохимия палеозоя и допалеозоя Сибирской платформы и прогноз нефтегазоносности. Л., Недра, 1981, 211 с.

Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Лебедев В.С., Можегова С.В., Ларкин В.Н., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С., Грайзер Э.М., Киселев С.М., Киселева Ю.А., Горюнова Е.А., Борисова Л.С. Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего—среднего кембрия Сибирской платформы. М., ВНИГНИ, 2014, 128 с.

**Битерман И.М., Горшкова Е.Р.** Новые данные по стратиграфии синийских отложений Оленекского и Куойско-Далдынского поднятий // Совещание по стратиграфии отложений позднего докембрия Сибири и Дальнего Востока. Тезисы докладов. Новосибирск, 1962, с. 58—60.

Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Изв. АН СССР, 1967, с. 137—142.

**Винокур Б.Г., Конторович А.Э.** «Холодная» и «ультразвуковая» экстракции битумоидов из пород // Вопросы литологии и геохимии Сибири. Новосибирск, 1967, с. 195—206.

**Геология** нефти и газа Сибирской платформы / Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова, А.А. Трофимука. М., Недра, 1981, 552 с.

**Гражданкин Д.В., Рогов В.И.** История развития верхневендского моря северо-востока Сибирской платформы // Фундаментальные проблемы изучения вулканогенно-осадочных, терригенных и карбонатных комплексов: материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного памяти А.Г. Коссовской и И.В. Хворовой (г. Москва, 11-12 ноября 2020 г.). М., ГЕОС, 2020, с. 45—49.

**Грамберг И.С.** Геохимические исследования как один из методов поисков генетических признаков нефтематеринских толщ (на примере Арктических районов СССР) // Нефтегазоносность севера Сибири. Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 171—182. (Тр. НИИГА, т. 92).

Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В. Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород рифея, венда и кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 953—961, doi: 10.15372/GiG20140517.

Журавлев В.С., Сороков Д.С. Литолого-стратиграфическое подразделение кембрийских отложений Оленекского сводового поднятия // Сборник статей по геологии Арктики. Л., Водтрансиздат, 1954, с. 27—48. (Труды НИИГА, т. 43).

**Иванова И.А.** Геохимия органического вещества неопротерозоя Березовская впадина (сералахская свита, Сибирская платформа) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (9), с. 1698—1706, doi: 10.15372/ GiG20160908.

**Каширцев В.А.** Природные битумы северо-востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ изд-ва СО РАН, 1988, 103 с.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.

Каширцев В.А. Генетические семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефтей (нафтидов) на востоке Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 895—900.

Каширцев В.А., Сафронов А.Ф., Изосимова А.Н., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х., Карелина О.С. Геохимия нефтей востока Сибирской платформы. Якутск, ЯНЦ СО РАН, 2009, 180 с.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головко А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Биомаркеры-фенантрены в органическом веществе докембрийских и фаненрозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (10), с. 1720—1729, doi: 10.15372/GiG20181013.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Моисеев С.А., Черных А.В., Новиков Д.А., Бурштейн Л.М., Долженко К.В., Рогов В.И., Мельник Д.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Прямые признаки нефтегазоносности и нефтематеринские отложения Суханского осадочного бассейна Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (10), с. 1472—1487, doi: 10.15372/GiG2019119.

**Конторович А.Э.** Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с.

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Винокур Б.Г., Зимин Ю.Г., Колганова М.М., Липницкая Л.Ф., Луговцов А.Д., Мельникова В.М., Парпарова Г.М., Рогозина Е.А., Стасова О.Ф., Трушков П.А., Фомичев А.С. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., Недра, 1967, 223 с.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.В. Распределение стабильных изотопов углерода в седикахитах различной генетической природы // Геология и геофизика, 1985a (7), с. 3—11.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.В. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика, 1985б (9), с. 34—42.

Конторович А.Э., Каширцев В.А., Филп Р.П. Биогопаны в отложениях докембрия северо-востока Сибирской платформы // ДАН, 1995, т. 345, № 1, с. 106—110.

Конторович В.А., Конторович А.Э., Моисеев С.А., Соловьев М.В. Структурно-тектоническая характеристика Лено-Анабарского региона // Геология нефти и газа, 2014, № 1, с. 74—82.

Конторович В.А., Калинин А.Ю., Калинина Л.М., Соловьев М.В. Геологическое строение и сейсмогеологическая характеристика континентальной окраины Сибирской платформы и шельфа моря Лаптевых // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2020, т. 15, № 4, с. 1—15, doi: 10.17353/2070-5379/39 2020.

Лежнин Д.С., Афанасенков А.П., Соболев П.Н., Найденов Л.Ф. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности рифей-палеозойских отложений Хатангско-Ленского междуречья // Геология нефти и газа, 2021, № 4, с. 7—28, doi: 10.31087/0016-7894-2021-4-7-28.

Мельник Д.С. Новые находки биодеградированных нафтидов в породах хатыспытской свиты венда Оленекского поднятия // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2022, т. 50, № 2, с. 48—56, doi: 10.20403/2078-0575-2022-2-48-56.

**Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Рогов В.И.** Биодеградированные рассеянные битумы в породах хатыспытской свиты венда (неопротерозоя) на северо-востоке Сибирской платформы // Георесурсы, 2020, т. 22, № 2, с. 37—44, doi: 10.18599/grs.2020.2.37-44.

Мельников Н.В., Якшин М.С., Шишкин Б.Б., Ефимов А.О., Карлова Г.А., Килина Л.И., Константинова Л.Н., Кочнев Б.Б., Краевский Б.Г., Мельников П.Н., Наговицин К.Е., Постников А.А., Рябкова Л.В., Терлеев А.А., Хабаров Е.М. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Новосибирск, Изд-во «Гео», 2005, 428 с.

Натапов Л.М. Отложения типа доманиковой формации на северо-востоке Сибирской платформы // Советская геология, 1962, № 11, с. 110—112.

Неручев С.Г. Нефтепроизводящие свиты и миграции нефти. Л., Гостоптехиздат, 1962, 224 с.

Парфенова Т.М., Кочнев Б.Б., Наговицин К.Е., Иванова Е.Н., Каширцев В.А., Конторович А.Э. Геохимия органического вещества хатыспытской свиты (венд, северо-восток Сибирской платформы) // Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 265—268.

Парфенова Т.М., Каширцев В.А., Коровников И.В. Новые находки нафтидопроявлений в породах среднего кембрия на северо-востоке Сибирской платформы // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2014, т. 9, № 2, с. 1—22, doi: 10.17353/2070-5379/25\_2014.

Парфенова Т.М., Мельник Д.С., Каширцев В.А., Рогов В.И., Кочнев Б.Б., Наговицин К.Е., Гражданкин Д.В. Нафтидопроявления в вендских и кембрийских отложениях в зоне вечной мерзлоты (северо-восток Сибирской платформы) // Дегазация Земли: геология и экология – 2018. Международная конференция. М., Изд-во ИПНГ РАН, 2018, с. 1—4, doi: 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art89.

Петров А.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.

Соболев П.Н., Кожевых И.А. Новые данные по геохимии нафтидов и органического вещества неопротерозойских отложений зоны сочленения Предпатомского прогиба и Непско-Ботуобинской антеклизы (Сибирская платформа) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2013, № 2, с. 77—85.

Соболев П.Н., Шиганова О.В., Дыхан С.В., Ахмедова А.Р. Новые данные о перспективах нефтегазоносности Алдано-Майской впадины // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (3—4), с. 643—656, doi: 10.15372/GiG20170325.

Соболев Н.П., Лежнин Д.С., Панарин И.А., Гаврилова Е.Н., Пименова А.М. Геохимические критерии нефтегазоносности рифей-палеозойских отложений Лено-Анабарского регионального прогиба и сопредельных территорий // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2019, № 8, с. 62—74, doi: 10.30713/2413-5011-2019-8(332)-62-74.

Сурков В.С., Варламов И.А., Ефимов А.С., Конторович А.Э., Лотышев В.И., Мельников Н.В., Смирнов Л.В., Старосельцев В.С. Нефтегазоносность платформенных областей Сибири // Отечественная геология, 2008, № 2, с. 85—96.

**Тимошина И.Д.** Геохимия органического вещества нефтепроизводящих пород и нефтей верхнего докембрия юга Восточной Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005, 166 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.

**Трофимук А.А.** Нефтегазоносность Сибирской платформы // Геология и геофизика, 1960 (7), с. 3—11.

Фадеева Н.П., Морозов Н.В., Бакай Е.А., Фролов С.В. Геохимические предпосылки нефтегазоносности Березовской впадины (Восточная Сибирь) // Георесурсы, 2021, т. 23 № 2, с. 44—55, doi: 10.18599/grs.2021.2.4. **Якшин М.С., Воданюк С.А.** Хорбусуонская серия бассейна р. Хорбусуонки (Оленекское поднятие) // Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Стратиграфия и палеонтология. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1986, с. 21—31.

**Bykova N., Gill B.C., Grazhdankin D., Rogov V., Xiao S.** A geochemical study of the Ediacaran discoidal fossil *Aspidella* preserved in limestones: Implications for its taphonomy and paleoecology // Geobiology, 2017, v. 15 (4), p. 572—587, doi: 10.1111/gbi.12240.

Cui H., Grazhdankin D.V., Xiao S., Peek S., Rogov V.I., Bykova N.V., Sievers N.E., Liu X.-M., Kaufman A.J. Redox-dependent distribution of early macro-organisms: Evidence from the terminal Ediacaran Khatyspyt Formation in Arctic Siberia // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2016, v. 461, p. 122—139, doi: 10.1016/j.palaeo.2016.08.015.

**Dean R.A., Whitehead E.V.** The occurrence of phytane in petroleum // Tetrahedron Lett., 1961, v. 2 (21), p. 768—770, doi: 10.1016/S0040-4039(01)99264-0.

**Duda J.-P., Thiel V., Reitner J., Grazhdankin D.** Opening up a window into ecosystems with Ediacaratype organisms: preservation of molecular fossils in the Khatyspyt Lagerstätte (Arctic Siberia) // PalZ, 2016, v. 90 (4), p. 659—671, doi: 10.1007/s12542-016-0317-5.

**Duda J.-P., Love G.D., Rogov V.I., Melnik D.S., Blumenberg M., Grazhdankin D.V.** Understanding the geobiology of the terminal Ediacaran Khatyspyt Lagerstätte (Arctic Siberia, Russia) // Geobiology, 2020, v. 18 (6), p. 643—662, doi: 10.1111/gbi.12412.

Dutta S., Greenwood P.F., Brocke R., Schaefer R.G., Mann U. New insights into the relationship between *Tasmanites* and tricyclic terpenoids // Org. Geochem., 2006, v. 37, p. 117—127, doi: 10.1016/j.org-geochem.2005.08.010.

Greenwood P.F., Arouri K.R., George S.C. Tricyclic terpenoid composition of *tasmanites* kerogen as determined by pyrolysis GC-MS // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, v. 64, p. 1249—1263, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00326-9.

Knoll A.H., Grotzinger J.P., Kaufman A.J., Kolosov P. Integrated approaches to terminal Proterozoic stratigraphy: an example from the Olenek Uplift, northeastern Siberia // Precambrian Res., 1995, v. 73, p. 251—270, doi: 10.1016/0301-9268(94)00081-2.

Melnik D., Parfenova T., Grazhdankin D., Rogov V. Deposition of the Khatyspyt facies, Northeastern Siberia // 29th Int. Meeting Org. Geochem. (IMOG-2019): Book of Abstracts. Gothenburg, 2019, p. 1—2, doi: 10.3997/2214-4609.201902903.

Nagovitsin K.E., Rogov V.I., Marusin V.V., Karlova G.A., Kolesnikov A.V., Bykova N.V., Grazhdankin D.V. Revised Neoproterozoic and Terreneuvian stratigraphy of the Lena-Anabar Basin and north-western slope of the Olenek Uplift, Siberian Platform // Precambrian Res., 2015, v. 270, p. 226—245, doi: 10.1016/j. precamres.2015.09.012.

**Parfenova T., Kashirtsev V., Borisova L., Ivanova E., Kochnev B., Nagovitsin K., Melenevsky V.** Carbonaceous rocks of the Neoproterozoic (Vendian) Khatyspyt Formation as a possible source of oils in the northeastern Siberian Platform // 25th Int. Meeting Org. Geochem. (Interlaken, Switzerland, 18—23 September 2011). Book of Abstracts. Interlaken, 2011, p. 435.

Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bull., 1986, v. 70 (3), p. 318—329, doi: 10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed. New York, Cambridge Univ. Press, 2005, 1155 p., doi: 10.1017/CBO9780511524868.

**Philp R.P.** Biological markers in fossil fuel production // Mass Spectrom. Rev., 1985, v. 4, p. 1—54, doi: 10.1002/mas.1280040102.

Rogov V.I., Marusin V.V., Bykova N.V., Goy Y.Y., Nagovitsin K.E., Kochnev B.B., Karlova G.A, Grazhdankin D.V. The oldest evidence of bioturbation on Earth // Geology, 2012, v. 40, p. 395—398, doi: 10.1130/G32807.1.

Sinninghe Damsté J.S., Kenig F., Koopmans M.P., Köster J., Schouten S., Hayes J.M., de Leeuw J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995a, v. 59, p. 1895—1900, doi: 10.1016/0016-7037(95)00073-9.

Sinninghe Damsté J.S., Van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L., De Leeuw J.W. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995b, v. 59, p. 5141—5157, doi: 10.1016/0016-7037(95)00338-X.