

УДК 661.7:553.43 (477.62)

О. В. Ємець, В. Пютман, М. В. Жикаляк

## Геохімія органічної речовини у міденосних проверстках Бахмутського трогу (Північно-Західний Донбас)

Викладені результати дослідження органічної речовини сіроколірних міденосних проверстків у червоноколірних відкладах картамишської світи (Північно-Західний Донбас). Охарактеризований компонентний склад органічної речовини. Встановлено додатковий рівень дозрівання органічного матеріалу внаслідок процесів рудоутворення, а саме впливу окиснювальних розчинів на органічні сполуки. Він проявлений у деметилуванні ароматичних вуглеводнів та розпаду довших молекул ізопреноїдів. Впродовж цих реакцій органічна речовина збіднювалася на ізотоп  $^{12}\text{C}$ , що зумовило аномальний ізотопний склад вуглецю керогену рудовмісних проверстків — понад  $-22\text{‰}$ .

**Вступ.** Численні рудопрояви міді у відкладах пермського віку Бахмутського і Кальміус-Торецького трогів у Північно-Західному Донбасі відомі здавна. Тут на поверхні відомо більш як 52 рудопрояви міді, а також численні рудні тіла на глибині до 700–800 м. Мінеральний склад зруденіння цих відкладів достатньо добре вивчений [1, 4, 5]. Мінерали міді розвиваються у сіроколірних проверстках, що залягають серед червоноколірних косошаруватих відкладів картамишської світи (нижня перм). Сіроколірні проверстки характеризуються підвищеним вмістом вуглефікованого органічного матеріалу.

Дослідженню компонентного складу органічної речовини як індикатора умов локалізації стратиформних мідних руд за останні кілька десятиліть приділяють велику увагу. Досить детально вивчені характеристики біомаркерів залежно від процесів зруденіння у відомому своєю міденосністю органічному сланці купфершіфер у Північній Європі [12, 16, 22]. Однак органічна речовина рудоносних проверстків картамишської світи поки що недостатньо охарактеризована, а її компонентний склад та біомаркери, які б свідчили про наявність зруденіння, не вивчені. Результати мікроскопічних досліджень органічної речовини сіроколірних проверстків картамишської світи у Північно-Західному Донбасі були представлені у праці [2], а з кам'яновугільних вугленосних верств Донбасу — у працях [4, 9, 14, 15].

У цій статті викладені результати вивчення деяких геохімічних характеристик органічної речовини рудоносних проверстків картамишської світи з метою дослідження особливостей процесів стратиформного рудогенезу.

**Методика досліджень.** Зразки керну для досліджень відібрано зі свердловин, пробурених ДРГП "Донецькургеологія". Тип вугільних мацералів та склад рудної мінералізації вивчали в аншлифах шляхом мікроскопічних досліджень.

Довільне відбиття вітриніту ( $Rr$ ) було заміряне з допомогою мікроскопу *Axioplan-MPM-400 (Opton)* у масляній імерсії ( $\mu_0 = 1,518$ ) для відбитого (галогенного) світла  $\lambda = 546$  нм, а також мікроскопу МИН-8-ПООС,  $\lambda = 547$  нм.

Вміст сірки й органічного вуглецю були визначені з допомогою аналізатора *LECO* (Ін-т мінералогії при Ун-ті В. гете, Німеччина),  $\text{Cu}$  — *ICP-MS (ACTLAB)*, Канада).

Компонентний аналіз бітумів був виконаний за методом хромато-мас-спектрометрії, який охоплює ряд робіт, що слід виконувати у такому порядку: 1) розтирання зразків до порошку; 2) екстрагування бітумів з допомогою апарату Сокслета і застосування дихлорметану як розчинника; 3) розділення бітумів шляхом колонкової хроматографії на фракції аліфатичних вуглеводнів, поліциклічних ароматичних сполук (ПАС), ефірів, гетерокомпонентів та нерозчинних асфальтенів за допомогою, відповідно, таких розчинників:  $n$ -гексан, суміш  $n$ -гексану та дихлорметану у співвідношенні 9 : 1, дихлорметан і метанол; 4) визначення компонентного складу виділених вуглеводневих фракцій та загального екстракту на хроматографі

*Fisous MAT 8000*, з'єднаному з мас-спектрометром *Fisous MD 800*; 5) інтерпретація мас-спектрів. У якості внутрішніх стандартів у проби для хромато-мас-спектрометричного аналізу додавали сквалан чи бінафтил. Аналізи виконані в Університеті В. Гете (Франкфурт-на-Майні).

Ізотопний склад органічної речовини визначали на мас-спектрометрі MI-1201B з системою напуску газу СПВП-8 в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семченка НАН України (аналітик — м. н. с. В. С. Мороз).

**Геологічне положення та літологічний склад рудовмісних верств.** Сіроколірні рудовмісні перевірки зустрічаються всередині червоноколірної товщі картамишської світи ранньопермського віку, між відкладами араукаритової світи пізнього карбону та ранньопермськими евапоритовими нашаруваннями (микитівська, слов'янська та краматорська світи). Потужність картамишської світи зменшується від 1150 м в південній частині Бахмутського трогоу до 500 м в північній.

Картамишська світа згідно перебиває араукаритову товщу. Картамишські верстви складені, переважно, червоноколірними континентальними породами, які залягають у вигляді численних косшаруватих шарів пісковиків, алевролітів, глин та аргілітів. Вони містять ознаки палеоерозії і хаотично виклинюються за простяганням. Локально рудоносні сіроколірні прошарки товщиною до 40 м розділяють червоноколірну товщу. Вони сформувались у морських умовах. Їхня товщина збільшується на південний захід. Серед них виділяється 12 маркуючих горизонтів Q1 — Q12 [1, 2, 5]. Окрім них, локально спостерігаються проміжні сірі прошарки. Відстань між маркуючими горизонтами змінюється від 20 до 280 м, але загалом зменшується в північному напрямку. Сірі породи переважно складені пісковиками, які перешаровуються з глинами, глинистими аргілітами, глинистими алевролітами, пісковиками та (чи) гравелітами, які в Кальміус-Торецькому трозі змінюються переважно крупнозернистими пісковиками та гравелітами. Звичайно сірі горизонти неоднорідні і містять численні перевірки контрастно зернистого та глинистого матеріалу. В їхньому складі часто зустрічаються тонкі прошарки чи неоднорідно локалізовані ділянки буроватого та бурого кольору, які розпізнаються як вторинні внаслідок наявності агрегатів гідроксидів заліза пізнього походження та ділянок з реліктами кородованих сульфідів, що заміщуються гідроксидами заліза і гематитом з формуванням псевдоморфоз по виділеннях сульфідних мінералів. У північному напрямку в оголеннях Бахмутського трогоу та в свердловинах у складі маркуючих горизонтів виявляються прошарки доломітизованих вапняків товщиною 0,1–0,5 м.

**Загальна характеристика органічної речовини.** У сіроколірних перевітках постійно спостерігається вуглефікований органічний матеріал. Загальний вміст органічного вуглецю (ЗОВ) у досліджених зразках змінюється від 0,13 до 3,53 ваг. % (табл. 1). За допомогою мікро-

Таблиця 1. Результати соклет-екстракції та колонкової хроматографії бітумів сіроколірних горизонтів картамишської світи

Номер проби	Глибина, м	ЗОВ, %	Вихід екстракту, г/т породи	мг екстр./г ЗОВ	Фракція, %				
					Алка-нова	Арома-тична	Ефірна	Гетероком-понентна	Асфаль-тенова
3-10/4	246,9–248,0	1,56	177	11	37	18	7	16	22
3-9/23	280,7–281,2	3,53	341	10	30	8	11	42	9
3-5/12	35,3	1,3	85	7	25	12	14	35	14
3-10/7	250,9–251,2	0,61	84	14	28	8	16	15	33
3-10/3	246,0–246,9	0,28	62	22	33	5	22	34	6
3-11/7	361	0,13	26	20	55	8	20	6	11
3-13/4	199	0,32	27	8	41	25	28	6	0
3-12/5	10,4–12,5	1,09	58	5	29	12	17	15	27
3–22/8-9	196,7–197,8	2,36	87	4	35	9	20	16	20
3-9/4	280,6–281,4	0,8	81	10	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.
3-19/3	185	Н. в.	41	—	—	—	—	—	—
3-16/2	27	0,17	28	16	—	—	—	—	—
3-11/9	63–64	0,95	55	6	—	—	—	—	—
3-11/11	127,2–128,7	Н. в.	17	—	—	—	—	—	—

Примітка. ЗОВ — загальний вміст органічної речовини; Н. в. — не визначався.

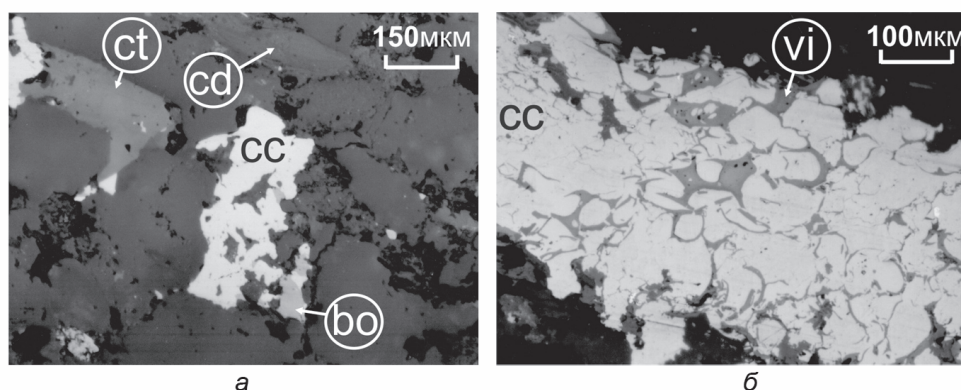


Рис. 1. Вуглефікована органічна речовина в сіроколірних проверстках картамишської світи: *a* — сумісне знаходження колотелініту (ct) й колодетриніту (cd) в рудному горизонті, борніт (bo); *б* — релікти вітриніту (vi) у псевдоморфозі халькозину (cc) по органічній рештці

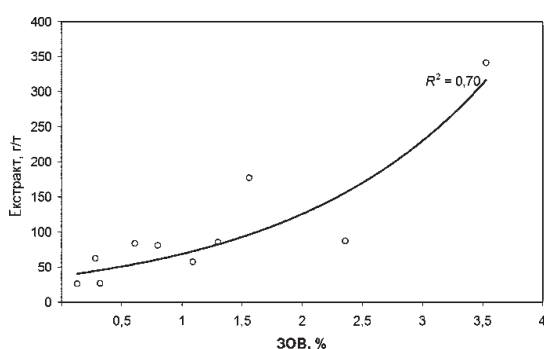


Рис. 2. Співвідношення кількості екстрагованих бітумів і загального вмісту органічного вуглецю (ЗОВ)

скопичних досліджень ідентифіковані різні групи мацералів органічної речовини: ліптиніт, вітриніт та інертиніт. Структура вугільних мацералів у сіроколірних проверстках постійна. Ліптиніт та вітриніт спостерігаються повсюдно. Вітриніт широко розповсюджений і представлений колотелінітом (більш-менш гомогенний вітриніт з погано збереженою клітковою структурою) і колодетринітом (щільні маси) (рис. 1, *a*). Колотелініт переважає. У шаруватих частинах проверстків зі зростанням глинистості та зменшенням зернистості теригенного матеріалу спостерігається зростання частки колодетриніту, тоді як у більш крупнозернистих піскуватих прошарках часто зустрічаються крупніші частинки колотелініту. Скоріш за все, це є свідченням різного джерела органічної речовини, яка пізніше трансформувалася у відповідні мацерали (водоростеві частинки — в колоальгінит, а деревні — в колотелініт), а також говорить про мінливість швидкості течії чи зміну умов постачання органічного матеріалу, можливо, через сезонні ритми. Часта наявність уламків деревини, розмір яких досягає кількох десятків сантиметрів, є свідченням близькості залісної території, з якої відбувався знос теригенних уламків.

Різноманітність мацералів у рудних і безрудних зонах подібна. У рудних зонах сульфідні міді масово заміщують органічний матеріал, часто зі збереженням реліктових клітинних структур (рис. 1, *б*). Релікти органічної речовини часто зустрічаються всередині сульфідів, що характеризує розчинення органіки впродовж рудоутворювальних процесів. При цьому найбільш стійкі клітинні уламки зберігаються.

Серед теригенного матеріалу спостерігаються лусочки графіту. Подекуди вони зламані відповідно до форми зерен мінералів, тобто були деформовані впродовж літифікації порід. Отже, графіт був присутній ще у м'яких, нелітифікованих верствах, що свідчить про його алювіальне походження, а також про високу швидкість седиментації [2].

**Результати аналізів компонентного складу органічної речовини.** За даними соклет-екстракції та колонкової хроматографії, склад органічної речовини сіроколірних горизонтів коливається в широких межах (табл. 1). Кількість екстракту характеризується експоненціальною залежністю від загального вмісту органічного вуглецю (рис. 2) (коефіцієнт Пірсона  $R^2 = 0,70$ ). Відмічаються широкі варіації вмісту виділених фракцій: аліфатична — 28–55, арома-

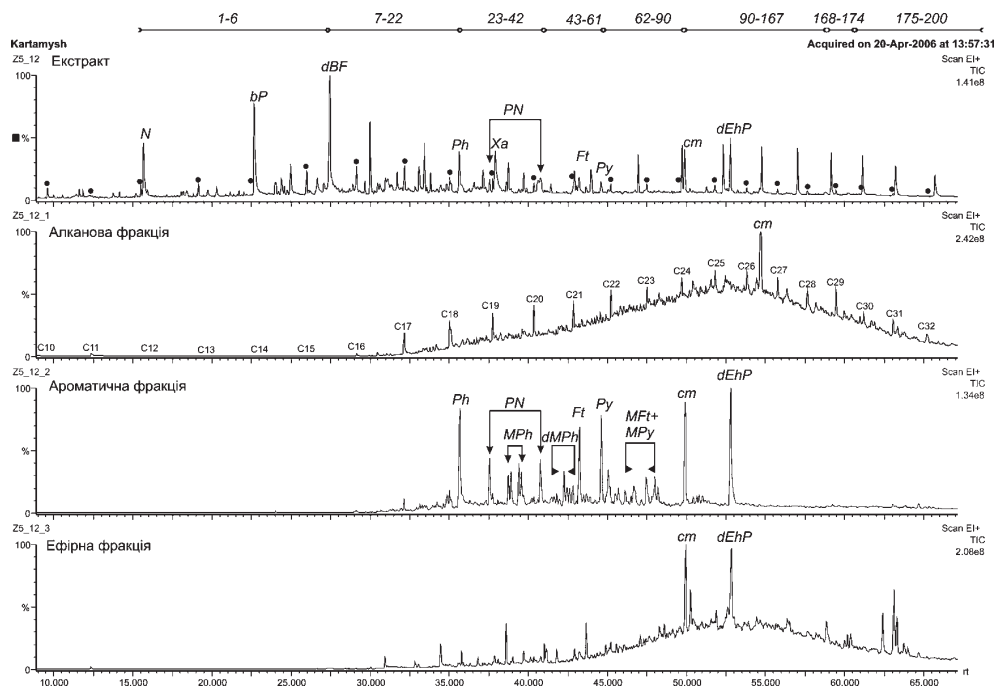


Рис. 3. Хроматограми цілого екстракту та окремих фракцій вуглеводнів з рудного горизонту Q5 св. 3-5. Чорними кружечками позначені алифатичні вуглеводні від  $nC_{10}$  до  $nC_{32}$ . Ароматичні вуглеводні:  $N$  — нафтален,  $bP$  — біфеніл,  $dBF$  — дибензофуран,  $Ph$  — фенатрен,  $PN$  — фенілнафтален,  $MPh$  — метилфенатрен,  $Xa$  — ксантон,  $dMPh$  — диметилфенатрен,  $Ft$  — флуорантен,  $Py$  — пірен,  $BNF$  — бензоаптофуран,  $MFt$  — метилфлуорантен,  $MPy$  — метилпірен,  $dEhP$  — диетилгексилфталат,  $BFt$  — бензофлуорантен,  $BPu$  — бензопірен,  $cm$  — внутрішній стандарт (сквалан та бінафтил). Цифрами позначено інтервали положення піків ароматичних вуглеводнів на хроматограмах (див. табл. 3)

тична — 5–25, ефірна — 7–22, гетерокомпонентна — 6–42, асфальтенова — від близько 0 до 33 % (табл. 1).

**Фракція алифатичних вуглеводнів.** Газові хроматограми показують присутність  $n$ -алканів в ряді від  $n-C_{11}$  до  $n-C_{37}$ . Лівіше піка  $n-C_{17}$  спостерігається різке зниження інтенсивності піків, що зумовлено випарюванням легших вуглеводнів під час екстракції (рис. 3). Більшість хроматограм алифатичної фракції характеризуються бімодальним розподілом: максимуми концентрації спостерігаються між піками  $n-C_{17}$  і  $n-C_{20}$ , а також між  $n-C_{25}$  і  $n-C_{27}$ , тоді як алканам з ланцюжками середнього розміру (від  $n-C_{21}$  до  $n-C_{24}$ ) на хроматограмах переважно відповідає мінімум. Найвищі значення концентрації в проаналізованих зразках властиві алканам з довгими ланцюжками. Алкани з короткими ланцюжками від  $n-C_{17}$  до  $n-C_{19}$  і середнього розміру ланцюжками ( $n-C_{20}$  —  $n-C_{25}$ ) властиві органічній речовині водоростевого та водно-макрофітового походження, тоді як збагачення алканами з довгими ланцюжками ( $n-C_{22}$  і вище) є біомаркером походження органічної речовини з вищих рослин, воску чи спор [20]. Отримані хроматограми дозволяють визначити два типи органічної речовини за її походженням: 1) з водоростей, який, очевидно, відповідає оптично спостереженому колоальгіниту; 2) що походить з залишків вищих рослин, характеризуючи більш розповсюджені мацерали колотелініту.

Кількісне співвідношення ізопреноїдів прістан/фітан ( $Pr/Phy$ ) у досліджених зразках загально низьке — від 0,06 до 0,37 (табл. 2). Вміст фітану утричі чи більше перевищує вміст прістану. Найвищі значення співвідношення  $Pr/Phy$  встановлені в конгломератах та пісковиках, що містять грубі уламки вугілля й характеризуються найвищим вмістом міді (рис. 4). Остання особливість відображає руйнування довших і нестабільніших молекул фітану за накопичення  $Cu$ . В цілому, такі величини співвідношення відповідають найнижчим з тих, що описані для вапняків та теригенних порід Донбасу (0,2–8,4) і значно нижчі від тих, які характеризують вугілля карбонових верств Донецького басейну (1–22) [9]. Відповідно до [7], це співвідношення залежить від окисно-відновного потенціалу. Його низькі значення характеризують відновні умови, а високі — окисні та нейтральні. Отримані низькі значення свідчать

Таблиця 2. Мінерало-геохімічні характеристики й коефіцієнти досліджених проб сірих порід

Номер проби	Опис породи	Головні сульфідні мінерали	S, %	Cu, г/т	P <sub>r</sub> /P <sub>hy</sub>	P <sub>h</sub> /ΣP <sub>Ph</sub>	dBT/4MdBТ	MPI-1	R <sub>c</sub> , %		δ <sup>13</sup> C <sub>v</sub> ‰ (PDB)
									R <sub>c</sub>	R <sub>r</sub>	
3-9/4	Конгломерат, багатий на вуглефіковану органіку	сс	2,83	>10000	0,30	3,96	5,37	0,08	0,45	0,66	-21,86
3-9/23	Те саме	сс	0,67	>10000	0,37	3,16	5,54	0,21	0,52	0,69	-20,75
3-10/3	Пісковик сірий	сп	0,00	54,3	0,15	1,25	3,02	0,45	0,67	0,82	-23,09
3-10/4	Те саме	сс	0,80	5500	0,16	1,30	2,15	0,38	0,63	0,76	-21,56
3-10/7	" "	сс, сп	0,293	2480	0,16	1,14	0,61	0,46	0,68	0,68	-21,89
3-11/7	Пісковик	сп, рг	0,01	43,6	0,15	1,42	3,50	0,30	0,58	Н. в.	-28,94
3-12/5	Сірий аргіліт + вуглисті алевроліт	сс	0,115	843	0,13	0,77	2,80	0,60	0,76	—	-20,70
3-13/4	Аргіліт сірий	gm	0,00	10,2	0,10	1,22	Н. в.	0,71	0,83	—	-22,62
3-22/8-9	Пісковик вуглисті	сс	0,47	4950	0,08	0,60	5,26	0,60	0,76	—	-20,57
3-5/12	Алевроліт сірий	сс	0,48	8060	0,10	1,02	3,64	0,39	0,63	0,63	-21,00
3-16/2	Пісковик крупнозернистий, сірий, з вклученнями вугілля	рг	0,00	24,7	0,16	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	-22,74
3-8/1	Алевроліт облілений, з червоним гравієм	сп	0,00	26,1	0,06	"	"	"	"	"	-29,41
3-7/6	Пісковик з макровклученнями вугілля, сірий з ділянками почервоіння	сс, сп	0,00	32,6	0,14	"	"	"	"	"	-23,28
3-19/3	Алевроліт сірий, почервоінений вздовж нашарування	сс	Н. в.	Н. в.	0,31	"	"	"	"	"	Н. в.
3-12/10	Алевроліт	Н. в.	0,22	2270	Н. в.	"	"	"	"	"	-20,92
3-11/9	Пісковик	"	0,125	365	"	"	"	"	"	"	-21,65
3-22	"	сс	0,296	1240	"	"	"	"	"	"	-20,00

Примітка. P<sub>r</sub>/P<sub>hy</sub> — кількісне співвідношення пристан/фітан; P<sub>h</sub>/ΣP<sub>Ph</sub> — кількісне співвідношення фенолену до суми метилфенатренів; dBT/4MdBТ — кількісне співвідношення дибензотіофену до 4-метилдобензотіофену; MPI-1 = 1,5(ΣP<sub>Ph</sub> + 3MPh)/(P<sub>h</sub> + 1MPh + 9MP<sub>h</sub>) — метилфенатреновий коефіцієнт; R<sub>c</sub> = 0,6(MPI-1) + 0,4 — розрахована відбивна здатність втринту; R<sub>r</sub> — довільна випадкова відбивна здатність втринту. Символи мінералів: сс — халькозин, сп — халькопирит, gm — гематит, рг — пірит; Н. в. — не визначено.

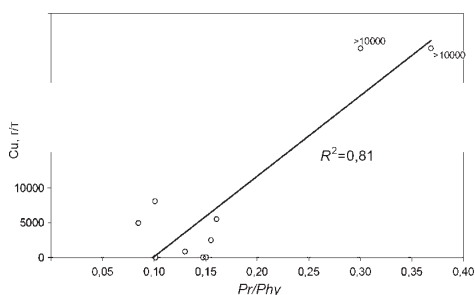


Рис. 4. Кореляція між показником  $Pr/Phy$  і вмістом  $Cu$  в сіроколірних проверстках картамишської світи

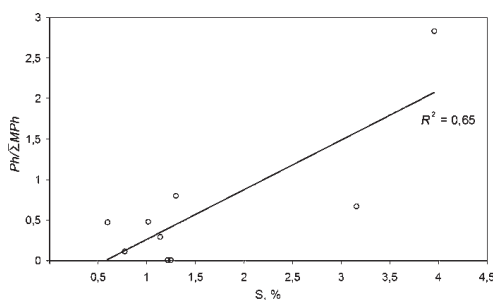


Рис. 5. Співвідношення між величиною  $Ph/\Sigma MPH$  та вмістом  $S$  в сіроколірних проверстках картамишської світи

про відновну обстановку у сіроколірних проверстках. З іншого боку, воно також залежить від джерела органічної речовини та ступеня її дозрівання [20].

**Фракція ароматичних вуглеводнів.** У природі нафта і вугілля містять значну кількість ПАС. Ряд ПАС використовують як біомаркери, що відображають певні геохімічні процеси.

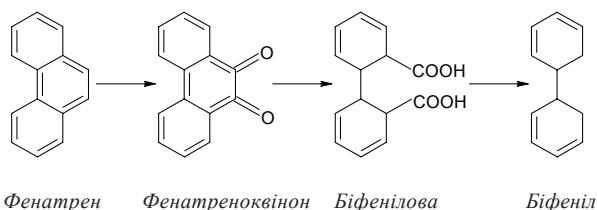
За даними хромато-мас-спектрометричного аналізу ідентифіковано близько 200 структурно різних ПАС (табл. 3). Серед них домінують нафтален, біфеніл, дибензофуран, фенатрен, фенілнафтален, ксантон, метилфенатрен, флуорантен, пірен, метилфлуорантен, метилпірен, бензофлуорантен та бензопірен (рис. 3), хоча вміст окремих із цих компонентів (особливо важких ароматичних вуглеводнів — бензофлуорантену та бензопірену) у деяких зразках значно знижується. Присутні кисень- та сірковмісні ПАС.

Бензопірен, бензофлуорантен та інші важкі ПАС входять до складу смол, що утворюються під час спікання органічної речовини. Так, на родовищі ртуті Ідрія в Словенії [19] ділянки, на яких проводили високотемпературну виплавку руди, збагачені на бензонафтотіофен, кризен, трифеніленотіофен, бензофлуорантени й бензопірени, однак збіднені на легкі й метиловані ПАС, які домінують у навколишніх рудовмісних породах.

Підвищені значення концентрації фенатрену та дибензотіофену є ознакою дозрівання органічної речовини в умовах підвищеної концентрації сірки, що характерно для сульфідвмісних сіроколірних горизонтів картамишської світи. Низький вміст нафталену та незначна кількість його метилованих сполук за умов неокисненості органічної речовини свідчать, що органічна речовина дозріла [6].

Дибензофурану формуються впродовж певного температурного інтервалу, накопичуються до 250 °С, а з подальшим зростанням температури розкладаються [18]. Збагачення дибензофуранами осади відбувається в основному за рахунок розпаду полісахаридів наземних рослин, хоча інші джерела не можуть бути виключені. Для прикладу, дибензофурану можуть бути продуктовані антимікробними агентами [8] і були віднайдені в лишайниках. Препаратори ксантону також походять від наземних рослин, в яких слугують пігментами та антимікробними агентами [11]. Окрім того, ксантони встановлені у грибах, лишайниках та нижчих судинних рослинах. У осадовій органічній речовині вони описані у [10], були зафіксовані в теригенних осадах, а також у сирій нафті. Також вони були отримані шляхом піролізу вуглефікованої деревини [17] і в незначній кількості генеруються під час згоряння дерева. Отже, походження значної кількості органічної речовини у сіроколірних проверстках Бахмутського трюгу з решток наземних рослин не підлягає сумніву.

Утворення біфенілів у вуглефікованій органічній речовині низької дозрілості пов'язується з розкладом фенатрену окиснювальними флюїдами, оскільки на основі статистичних даних по вивченню вугілля ці вуглеводні присутні лише у вугіллі високих рангів дозрілості (максимальне відбиття вітриніту  $R_0 > 0,93\%$ ). Схема перетворення фенатрену в біфеніл така [12]:



Таблиця 3. Компоненти ароматичної фракції органічної речовини у сіроколірних проверстках картамишської світи Донбасу, за даними аналізу мас-спектрограм

Номер піка	Назва	Формула	Молекулярна вага	Основний пік на спектро-грамі	Номер піка	Назва	Формула	Молекулярна вага	Основний пік на спектро-грамі
1	Нафтаген	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	128	101	Див. 87	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ?	246	246
2	1-метилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	142	142	102	Бензонафто (1,2-с)ітофен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234	234
3	2-метилнафтаген	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	142	103	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230
4	Біфеніл	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	154	104	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246
5	3-метилбіфеніл	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	168	105	Метилтрифенілен	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
6	4-метилбіфеніл	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	168	106	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230
7	Дибензофуран	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168	168	107	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246
8	Дихлорнафтаген	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	196	196	108	Нафтагенілбензотіофен	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> S	260	260
9	1,3,7-триметилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	170	109	Бензонафто (3,2-с)ітофен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234	234
10	1,3,6-триметилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	170	110	Метилтрифенілен	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
11	1,3,5 + 1,4,6 + 2,3,6-триметилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	170	111	Триметилпірен	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
12	1,2,7 + 1,6,7 + 1,2,6-триметилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	170	112	Див. 98	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	228
13	Флуорен	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	166	113	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246
14	1,2,5-триметилнафтаген	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	170	114	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
15	4-метилдибензофуран	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182	182	115	Див. 98	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	228
16	2 + 3-метилдибензофуран	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182	182	116	Див. 98	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	228
17	1-метилдибензофуран	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182	182	117	Дигидробензокрізен	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	280	280
18	Тетраметилнафтаген	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	184	169	118	Бензобібензофуран	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	258	258
19	4-етил-1,6-диметилнафтаген	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	184	184	119	Фенілфенатрен	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
20	Метилфлуорен	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	170	170	120	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
21	Триметилбіфеніл	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	196	196	121	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
22	Дибензотіофен	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	184	184	122	Тетраметилфенілнафтаген?	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ?	260	260
23	Фенатрен	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	178	178	123	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
24	Антрацен	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	178	178	124	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
25	Тетраметилбіфеніл	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	210	210	125	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
26	Диметилфлуорен	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub>	194	179	126	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
27	Фенілбензотіофен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> S	210	210	127	Метилбензонафтогітофен	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> S	248	248
28	Дигидрофлуорантен	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	204	128	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
29	1-фенілнафтаген	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	202	129	Див. 127	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> S	248	248
30	4-метилдибензотіофен	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	198	198	130	Див. 122	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
31	2 + 3-метилдибензотіофен	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	198	198	131	Метилкрізен	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
32	Ксантон	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	196	196	132	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
33	О-терфеніл	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	133	Див. 122	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ?	260	260
34	1-метилдибензотіофен	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	198	198	134	Див. 127	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> S	248	248

35	3-метилфенатрен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	192	135	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
36	Див. 32	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	196	196	136	Бензоантраценодіон	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	258	258
37	2-метилфенатрен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	192	137	Див. 111	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244
38	9-метилфенатрен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	192	138	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
39	1-метилфенатрен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	192	139	Нафтаценодіон	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	258	258
40	Диметилбензотіофен	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	212	212	140	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
41	Метилфенілнафтаген	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	141	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
42	2-фенілнафтаген	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	204	142	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	258	258
43	Див. 41	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	143	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
44	Диметилбензотіофен	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	212	212	144	Диметилбензофенатрен	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
45	Етилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	191	145	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
46	3,6-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	146	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
47	Див. 41	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	147	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	258	258
48	2,6-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	148	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
49	2,7-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	149	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	258	258
50	1,3 + 2,10 + 3,9 + 3,10-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	150	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
51	1,6 + 2,9-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	151	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
52	1,7-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	152	Метилбензо[GH]флуорантен	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	240	240
53	2,3-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	153	Див. 131	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242
54	Флуорантен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	202	154	Див. 152	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	240	240
55	Фенілметилнафтаген	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	155	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	258	258
56	4 + 9 + 1,9-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	156	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
57	1,8-диметилфенатрен	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	206	157	Див. ст.	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
58	Фенілметилнафтаген	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	158	Нк	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	258	258
59	Див. 58	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	159	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
60	Див. 58	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	218	218	160	Нк	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	245	245
61	Пірен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	202	161	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
62	Бензо(b)нафто(2,1-с)фуран	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218	218	162	Див. 119	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254
63	Фенілфлуорен	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	242	163	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
64	Бензо(b)нафто(1,2-с)фуран	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218	218	164	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
65	Триметилфенатрен	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	220	220	165	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
66	Бензо(b)нафто(3,2-с)фуран	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218	218	166	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
67	Метилтерфеніл	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244	167	Див. 144	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256	256
68	Див. 65	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	220	220	168	Бензофлуорантен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	252
69	p-терфеніл	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	169	Динафтофуран	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268
70	Бензофлуорен	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	170	Див. 168	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	252
71	Див. 65	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	220	220	171	Див. 169	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268
72	Див. 65	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	220	220	172	Див. 169	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268



Закінчення табл. 3.

Номер піка	Назва	Формула	Молекулярна вага	Основний пік на спектро-грамі	Номер піка	Назва	Формула	Молекулярна вага	Основний пік на спектро-грамі
73	Метилірен, метилфлуоранген чи бензофлуорен	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	173	Див. 169	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268
74	Див. 65	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	220	220	174	Бензоірен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	252
75	Див. 73	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	175	Див. 169	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268
76	Диметилфенілнафтален	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	232	232	176	Див. 174	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	252
77	Див. 76	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	232	232	177	Див. 169	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	268	268
78	Див. 73	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	178	Метилбензоірен чи метилбензофлуоранген	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
79	Див. 73	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	179	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
80	Див. 73	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	180	Метилдинафтофуран	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O	282	282
81	Див. 73	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	216	181	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
82	Див. 76	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	232	232	182	Див. 180	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O	282	282
83	Див. 76	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	232	232	183	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
84	Тетраметилфенатрен	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>	234	234	184	Диметилдинафтофуран	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O	296	296
85	Див. 67	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244	185	Див. 180	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O	282	282
86	Диметилірен	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	186	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
87	Нк (триметилфенілнафтален?)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246	187	Див. 184	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O	296	296
88	Див. 67	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244	244	188	Див. 180	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O	282	282
89	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246	189	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
90	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	190	Див. 180	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O	282	282
91	Див. 86	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254	254	191	Див. 178	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	266	266
92	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	192	Нк		264	264
93	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246	193	"		245	245
94	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	194	Бензоірен	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	278
95	Див. 87	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ?	246	246	195	Метилбензоірен	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub>	292	292
96	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	196	Інденофлуоранген	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276
97	Бензофто(2,1-д)іофен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234	234	197	Див. 194	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub>	292	292
98	Крізен (бензофенатрен)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	228	198	Інденоірен	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276
99	Бензоі(ГН)флуоранген	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226	226	199	Нк		245	245
100	Див. 86	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	230	200	Дибензоірен ??	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276
					201	Бензоірен ??	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276

Примітка. Нк — не ідентифікований компонент.

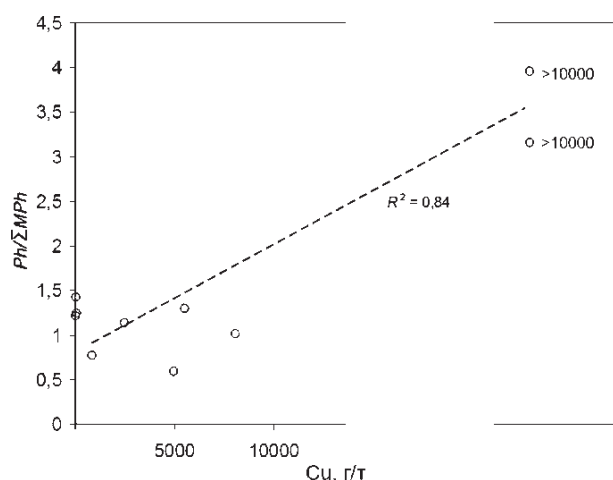


Рис. 6. Кореляція між величиною  $Ph/\Sigma MPh$  та вмістом  $Cu$  в сіроколірних проверстках картамишської світи

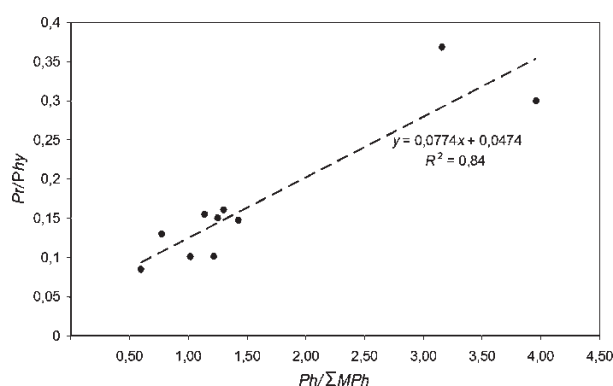


Рис. 7. Кореляція між коефіцієнтами  $Pr/Phy$  та  $Ph/\Sigma MPh$  в сіроколірних проверстках картамишської світи

дискислота

Співвідношення фенатрену до суми метилфенатренів ( $Ph/\Sigma MPh$ ) є біомаркером, який дозволяє визначити окисненість органічної речовини. Так, за процесів окиснення кисень входить до структури ПАС, формуючи карбонілові сполуки, в яких є одним з основних компонентів, і зумовлює деметилювання метилованих похідних фенатрену за схемою [22]:



Якщо цей коефіцієнт нижче 0,5, значного окиснення органічної речовини не відбувалося [12, 22]. Для дослідженої органічної речовини Бахмутського трюгу його значення змінюється від 0,59 до 3,56 (табл. 2). Отже, органічна речовина сіроколірних горизонтів Бахмутського трюгу значною мірою окиснена. Найбільше значення цього коефіцієнта відповідає багатому на руду конгломерату горизонту  $Q7$  у св. 3-9, що, вірогідно, зумовлено додатковим дозріванням органічної речовини в процесі рудоутворення. Співвідношення  $Ph/\Sigma MPh$  позитивно корелює з вмістом сірки ( $R^2 = 0,65$ ) (рис. 5) та міді (рис. 6), що свідчить про руйнування метилованих похідних фенатрену впродовж накопичення мідносольфідних руд. Найвищі значення цього коефіцієнта дійсно спостерігаються в зразках, особливо збагачених на халькозизнове зруденіння, однак чіткої кореляції між ним та рудномінеральним складом сіроколірних горизонтів не відмічається.

Виявлено пряму кореляцію між співвідношеннями  $Ph/\Sigma MPh$  та  $Pr/Phy$  за високої достовірності ( $R^2 = 0,84$ ) (рис. 7), що явно вказує на синхронність процесів руйнування фітану й деметилювання метилфенатренів у нестабільному сірковмісному чи окисному середовищі.

Метилфенатреновий коефіцієнт  $MPI-1$  ( $MPI-1 = 1,5(2MPh + 3MPPh)/(Ph + 1MPPh +$

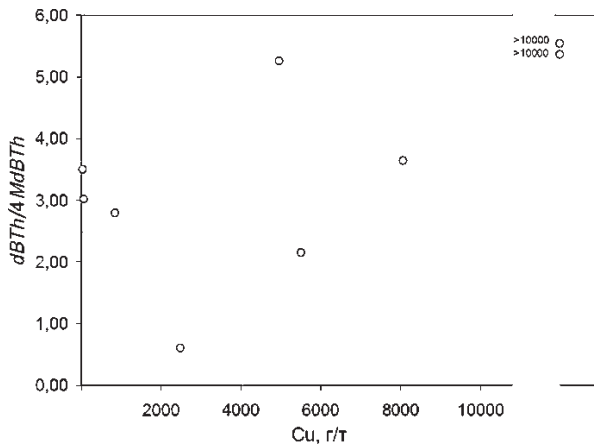


Рис. 8. Співвідношення між величиною  $dBT/4MdBT$  та вмістом Cu в сіркоколірних проверстках картамишської світи

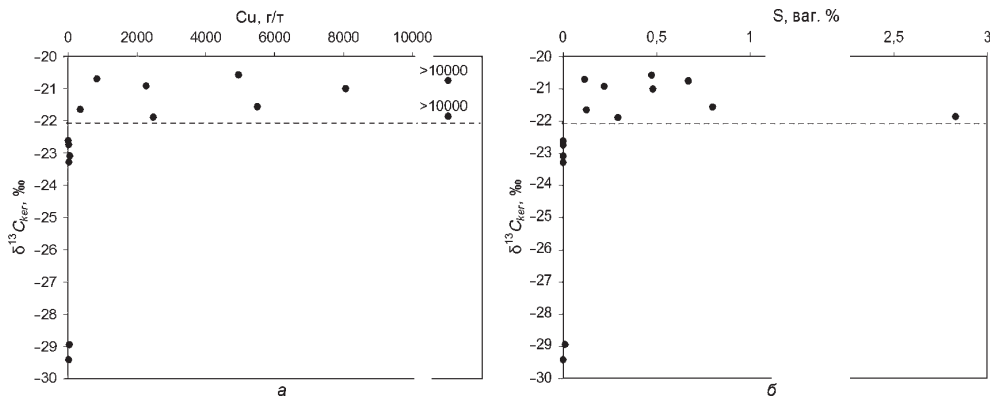


Рис. 9. Залежність ізотопного складу вуглецю керогену від вмісту Cu (а) і S (б). Пунктирна лінія на рівні  $\delta^{13}C \sim -22$  ‰ розділяє рудні (вище) та безрудні (нижче) проби

+9MP $\phi$ ) змінюється від 0,08 до 0,71 (табл. 2) і, загалом, відповідає заміряній у зразках відбивній здатності вітриніту з різницею відносно розрахованої відбивної здатності за формулою  $R_c = 0,6(MPI-1) + 0,4$  [13] від 0 до 0,21 % з відхиленням у бік нижчої відбивної здатності. Між розрахованим та заміряним значеннями відбивної здатності вітриніту спостерігається тенденція до прямої залежності. Згідно [9], індекс MPI-1 вугільної речовини кам'яновугільних відкладів Донбасу змінюється від 0,15 до 1,1, зростаючи з підвищенням ступеня дозрівання до  $R_r = 1,3$  % і зменшується у вугіллі вищого рангу дозрілості. Для розсіяної органічної речовини з теригенних порід Донбасу коефіцієнт MPI-1 змінюється від 0,17 до 0,6 [9], що перекривається з інтервалом значень, отриманих для досліджуваних пермських відкладів, яким також властиві значно менші значення цього коефіцієнта, а, отже, і менш дозріла органічна речовина.

У складі ароматичної фракції виявлено ряд сірковмісних ароматичних вуглеводнів. Висока кількість тіофенів утворюється, коли органічна речовина дозріває у сірковмісному середовищі [21]. Спостережена тенденція до зростання співвідношення дибензотіофен/4метилдибензотіофен ( $dBT/4MdBT$ ) зі збільшенням вмісту Cu (рис. 8). Найвищі значення (до 5,54) відповідають зонам, мінералізованим халькозином, а найнижчі (нижче, ніж 0,65) характеризують окиснені ділянки, де зустрінуто ковелін та дігеніт, а також поширений гетит, який заміщує рудні мінерали, тобто співвідношення  $dBT/4MdBT$  зростає на зрудених ділянках. Дибензотіофен є типово вторинною ПАС, яка формується за діагенетичних/катагенетичних процесів дозрівання органічної речовини. Дибензотіофени утворюються за додаткового дозрівання алкілованих тіофенів. Так, у слабкодозрілих ділянках рудоносного сланцю купфершіфер сірковмісні органічні компоненти відсутні [16]. Виділення сірки з органічних сполук може відбуватися доти, доки тіани та тіолани присутні у складі органічної речовини, однак вже не

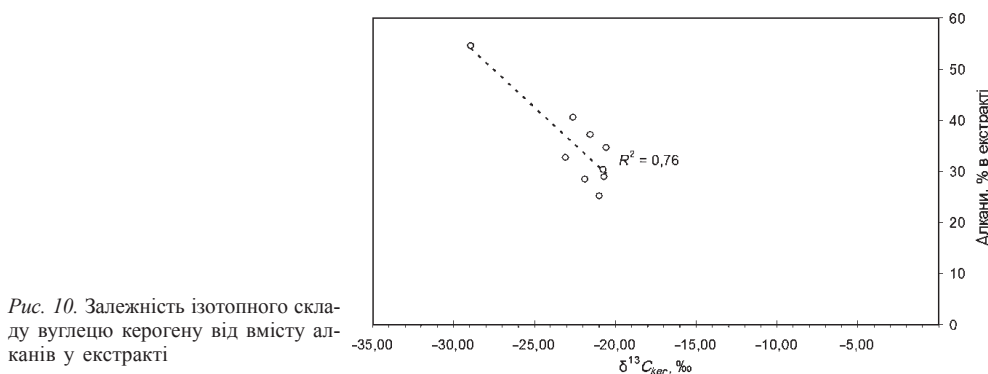


Рис. 10. Залежність ізотопного складу вуглецю керогену від вмісту алканів у екстракті

відбувається на стадії дозрівання, яка відповідає ароматизації до бензотіофенів. Отже, спостережена закономірність відображає інтенсивніше руйнування метилдобензотіофенів (алкілований дибензотіофен) за процесів формування сульфідномідних руд, які, значною мірою, утворювалися завдяки заміщенню біогенного піриту. Цей пірит може розчиняється, продукуючи гідросульфід за реакції  $4\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-}$ , що сприяє виділенню сірководню й формуванню інших сульфідів.

*Ізотопний склад вуглецю керогену.* Визначення ізотопного складу вуглецю керогену (табл. 2) з сіроколірних горизонтів картамишської світи дало наступні результати:  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) від  $-20,0$  до  $-29,41$  ‰ з  $\delta^{13}\text{C}_{\text{середнє}} = -22,29$  ‰, які характеризують важчий вуглець, ніж у вугіллі кам'яновугільних відкладів Донецького вугільного басейну ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{середнє}} = -24 \dots -26$  ‰) [3].

Видно чітку різницю між ізотопним складом вуглецю органічної речовини з рудних та безрудних ділянок: значення понад  $-22$  ‰ відповідають рудовмісним породам з високою концентрацією сірки та міді, тоді як менші значення характеризують безрудні зони (рис. 9, а, б). Очевидно, що впродовж рудоутворювальних процесів (накопичення сульфідів міді) легкий ізотоп  $^{12}\text{C}$  виносився з системи.

Для керогену картамишських верств відмічається зворотна кореляція  $\delta^{13}\text{C}$  з загальним вмістом алканів (рис. 10), що також спостережено для сланцю купфершіфер Північної Європи [22]. Така залежність свідчить, що основна маса легкого ізотопу  $^{12}\text{C}$  концентрується у вуглеводнях зі слабшими міжатомними зв'язками і є наслідком кінематичного ефекту, який проявляється у процесі розкладу органічної речовини.

Описані ефекти свідчать про те, що рудонакопичувальні процеси спричинили додатковий рівень дозрівання органічної речовини, який призвів до відділення та вивозу легких вуглеводневих молекул з руйнуванням *n*-алканів та деметилюванням ПАС. Через це органічна речовина з рудоносних ділянок збіднювалася на ізотоп  $^{12}\text{C}$ , набуваючи аномально підвищених, характерних для передозрілої органічної речовини, значень  $\delta^{13}\text{C}$ .

**Висновки.** Згідно з результатами проведених досліджень, основними компонентами органічної речовини рудоносних проверстків картамишської світи Північно-Західного Донбасу є аліфатичні та ароматичні вуглеводні. Серед аліфатичних вуглеводнів домінують *n*-алкани рядів *n*-C17...C20 і *n*-C25...C27, які характеризують різні джерела вихідного органічного матеріалу — з водоростей та решток вищих рослин відповідно. Серед ароматичних сполук основними компонентами є нафтаден, біфеніл, дибензофуран, фенатрен, фенілнафтаден, ксантон, метилфенатрен, флуорантен, пірен, метилфлуорантен, метилпірен, бензофлуорантен та бензопірен. Зазначений комплекс сполук є типовим для вуглефікованої органічної речовини переважно гумусового походження.

Процеси рудоутворення зумовили зміну компонентного складу органічної речовини, що проявлено у розпаді довших молекул ізопреноїдів та деметилюванні ароматичних сполук з відповідним зменшенням вмісту метилованих гомологів. Цей процес свідчить про додаткове дозрівання органічної речовини під час її взаємодії з рудоутворювальними розчинами. Значення співвідношення *Ph/ΣMPh* органічної речовини з сіроколірних проверстків перевищує 0,5, що є біомаркером окисненості органічної речовини, а його зростання синхронно збільшенню вмісту рудних елементів (Cu і S) свідчить про те, що впродовж рудо-

утворювання органічна речовина окиснювалась, тобто рудоутворювальні розчини були окиснювальними.

$\delta^{13}\text{C}$  органічної речовини з картамишських верств характеризується розкидом значень від  $-20,0$  до  $-29,41$  ‰. Значення  $\delta^{13}\text{C} > \sim -22$  ‰ є чіткою ознакою рудовмісних ділянок, відображає винос легкого ізотопу  $^{12}\text{C}$  у складі легких вуглеводнів, які відділялися від органічних сполук за додаткового дозрівання органічної речовини, зумовленого процесами рудоутворення.

1. Емец А. В., Жикаляк Н. В., Решетарский П. Ф. Рудопроявления меди Бахмутской котловины (Северо-Западный Донбасс): новые данные по минералогии и генезису // Сб. науч. работ УкрГГрИ. — 2004. — № 1. — С. 89–97.
2. Ємець О. В., Загнітко В. М. Роль термальної енергії Землі у дозріванні органічної речовини в міденосних верствах Бахмутської улоговини (Північно-Західний Донбас, Україна) // Зб. наук. праць КНУ ім. Т. Шевченка. "Енергетика Землі, її геолого-екологічні прояви, науково-практичне використання". — 2006. — С. 144–149.
3. Емец А. В., Луговая И. П., Канин В. А., Тараник А. А. Происхождение метана угольных газов Донбасса по данным изотопных исследований // Сб. тез. XVIII Симп. по геохимии изотопов (Москва, окт. 2007). — М., 2007. — С. 92–93.
4. Лазаренко Е. К., Панов Б. С., Павлишин В. И. Минералогия Донецкого бассейна. — К.: Наук. думка, 1975. — Ч. 2. — 504 с.
5. Лурье А. М., Краснопевцева Г. Н. Меденосность нижнепермских отложений Донбасса. — М.: Наука, 1969. — 116 с.
6. Alexander R., Kagi R. I., Rowland S. J. et al. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1985. — **49**. — P. 385–395.
7. Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Brassell S. C., Eglinton G. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation // *Nature.* — 1978. — **272**. — P. 216–222.
8. Dixon R. A. Natural products and plant disease resistance // *Ibid.* — 2001. — **411**. — P. 843–847.
9. Izart A., Sachsenhofer R. F., Privalov V. A. et al. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustasy // *Int. J. Coal Geol.* — 2006. — **66**. — P. 69–107.
10. Oldenburg T. B. P., Wilkes H., Horsfield B. et al. Xanthenes — novel aromatic oxygen-containing compounds in crude oils // *Org. Geochem.* — 2002. — **33**. — P. 595–609.
11. Peres V., Nagem T. J., de Oliveira F. F. Tetraoxygenated naturally occurring xanthenes // *Phytochemistry.* — 2000. — **55**. — P. 683–710.
12. Püttmann W., Merz C., Speczik S. The secondary oxidation of organic material and its influence on Kupferschiefer mineralization of southwest Poland // *Appl. Geochem.* — 1989. — No 4. — P. 151–161.
13. Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmüller M. Aromatic components in coal: relation of distribution pattern to rank // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1982. — **46**. — P. 1831–1848.
14. Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Izart A. et al. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for palaeoecology // *Int. J. Coal Geol.* — 2003. — **55**. — P. 225–259.
15. Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Zhykalyak M. V. et al. // The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history // *Ibid.* — 2002. — **49**. — P. 33–55.
16. Schwark L., Püttmann W. Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany // *Adv. Org. Chem.* — 1990. — **16**, No 4–6 — P. 749–761.
17. Sephton M. A., Veeffkind R. J., Looy C. V. et al. Biogeochemistry of the Permian–Triassic extinction // Abst. in the 18th Intern. Organic Geochemistry Meet., Maastricht, The Netherlands, 1997.
18. Siskin M., Kitzitzky A. R. Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications // *Science.* — 1991. — **254**. — P. 231–237.
19. Spangenberg J. E., Lavric J. V., Alcalá C. et al. Inorganic and organic geochemical patterns of waste material from the Idrija mercury mine (Slovenia): tracers of natural and antropogenic chemicals // 2<sup>nd</sup> Swiss Geosci. Meet., Lausanne, 2004. — P. 1–2.
20. Tissot B. P., Welte D. H. Petroleum Formation and Occurrence. — 2nd ed. — Berlin: Springer-Verlag, 1984. — 699 p.
21. Yanqing X., Gengxin Z. Investigation of mechanisms of formation of biphenyls and benzonaphthothiophenes by simulation experiment // *Scientia Sinica. Ser. D.* — 2002. — **45**. — P. 386–391.
22. Yuzhuang S., Geochemical evidence for multi-stage base metal enrichment in Kupferschiefer // *Als. Ms. Gedr. Aachen: Shaker*, 1996. — 201 p.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ  
Ун-т ім. В. Гете, Франкфурт-на-Майні, Німеччина  
ДРГП "Донецькукргеологія", Артемівськ

Надійшла 31.01.2008

*РЕЗЮМЕ.* Изложены результаты исследования органического вещества из сероцветных меденосных прослоек в красноцветных отложениях картамышской свиты (Северо-Западный Донбасс). Охарактеризован компонентный состав органического вещества. Установлен дополнительный уровень созревания органического материала, произошедшего вследствие процессов рудообразования, а именно влияния окислительных растворов на органические соединения. Он проявлен как деметилирование ароматических углеводородов и распаде более длинных молекул изопреноидов. В результате этих реакций органическое вещество обеднялось изотопом  $^{12}\text{C}$ , что обусловило аномальный изотопный состав углерода керогена из рудовмещающих прослоек — более  $-22\text{‰}$ .

*SUMMARY.* The results of investigations of organic matter of grey-colored copper-bearing interbeds located within the red-colored strata of the Kartamysh suite (North-Western Donbas), are presented. The molecular composition of the organic matter was characterized. An additional level of the organic matter maturation during the ore-forming event providing an inflow of the oxidizing solutions into the grey horizons was recognized. The oxidizing solutions determined demethylization of aromatic compounds and preferential destruction of longer isoprenoid molecules. As a result these reactions the organic matter was depleted in isotope  $^{12}\text{C}$ , that conditioned an anomalous isotopic composition of kerogen carbon in the stratabound ore bodies —  $> -22\text{‰}$ .