

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский  
Томский Государственный университет»

*На правах рукописи*



**Бестемьянова Ксения Викторовна**

**МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, ВОЗРАСТ И ГЕНЕЗИС БАРИТ-  
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (РУДНЫЙ АЛТАЙ)**

Специальность: 1.6.10 – Геология, поиски и разведка твердых полезных  
ископаемых, минералогия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
кандидат геолого-минералогических  
наук, доцент Гринев О.М.

Томск – 2025

## Оглавление

Введение	3
1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ИСТОРИЯ ИЗУЧЕННОСТИ	
ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА	
1.1 Современные представления о колчеданных месторождениях	11
1.2 История изученности Змеиногорского рудного района и барит-полиметаллических месторождений	16
2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	
3. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА И ИЗУЧЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
3.1 Геологическое строение и полезные ископаемые района	30
3.2 Геолого-структурная характеристика месторождений	42
4. ОКОЛОРУДНОИЗМЕНЕННЫЕ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
4.1 Минералогическая характеристика пород	69
4.2 Петрогохимическая характеристика пород	81
4.3 Изотопно-геохронологическое датирование	90
5. РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ	
5.1 Текстурно-структурная характеристика руд	95
5.2 Характеристика парагенетических ассоциаций	98
5.3 Последовательность минералообразования	122
6. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
6.1 Стабильные изотопы	129
6.2 Изотопный состав серы сульфидов	129
6.3 Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов	133
6.4 Исследование флюидных включений	135
7. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА	
Заключение	162

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность исследования.**

Рудноалтайский полиметаллический пояс одноименного мегапрогиба является одним из крупнейших в мире по концентрации свинцово-цинковых руд (более 25 крупных и средних месторождений), благодаря которым на протяжении трех сотен лет территории Рудного Алтая входит в пятерку лидеров по запасам и прогнозным ресурсам категории Р<sub>1</sub> на территории Российской Федерации. В настоящее время отрабатываются Корбалихинское и Зареченское (Змеиногорский рудный район), Таловское и Степное месторождения (Рубцовский рудный район), а также ведутся поисковые работы на флангах уже известных объектов и на прилегающих недоизученных рудных полях.

Месторождения пояса представлены колчеданно-полиметаллической формацией, проблема образования которых остается дискуссионной и актуальной. Существуют представления, позволяющие говорить о связи формирования месторождений колчеданно-полиметаллической формации с интрузивным гранитным магматизмом (В.П. Нехорошев, П.Ф. Иванкин, А.К. Каюпов, В.С. Кузебный) или же с процессами вулканизма (Л.Н. Белькова, Б.Н. Вейц, И.В. Дербиков, В.Н. Огнев, Т.Н. Шадлун, Г.Н. Щерба), проявлявшихся на изучаемой территории на протяжении всего девонского периода и характеризующимися антидромной направленностью (Большой Алтай, 1998; Промыслова, 2005, Гаськов, 2018; Куйбida, 2019, Серавкин, 2019).

Медно-свинцово-цинковые руды сосредоточены в девонских вулканогенно-осадочных толщах, где на нижнем стратиграфическом уровне (D<sub>1</sub>) фиксируются рудные объекты исключительно барит-полиметаллической субформации, на среднем и верхнем (D<sub>2+3</sub>) колчеданно-полиметаллической. Большинством исследователей рудноалтайских месторождений (Белькова, 1954; Венцловайте, 1969; Щерба, 1977; Авдонин, 1980; Чекалин, 1991, 1996; Попов и др., 1995; Услугин, 2001; Кузнецова, 2023) условия образования, в том числе и механизмы формирования руд, для барит-полиметаллических объектов рассматриваются в едином ключе со всей колчеданно-полиметаллической формацией региона. Однако структурная приуроченность и вещественный состав руд барит-полиметаллических месторождений позволяют предполагать несколько отличные условия их формирования. Комплексное изучение особенностей минералого-геохимического и изотопно-геохимического состава рудных минералов, образованных в пределах парагенезисов, выявление возраста оруденения и физико-химических условий, определение возможных источников вещества позволяют установить механизм и реконструировать условия образования руд представленной субформации.

Проведенные исследования руд барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района выполнены на представительном каменном материале, с применением современных методов изучения минерального вещества. Они не только существенно конкретизируют результаты работ предшественников, но и выводят изученность месторождений на новый современный уровень, что позволяет уточнить поисковые критерии новых золото-серебряных барит-полиметаллических объектов Змеиногорского рудного района.

**Объектами исследования** послужили три месторождения барит-полиметаллической субформации Змеиногорской группы (Змеиногорско-Зареченского рудного поля, северо-западной части Рудного Алтая) – Змеиногорское, Зареченское, Стрижковское.

**Целью** исследования является реконструкция условий формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай).

В ходе исследований решались следующие **задачи**:

- 1) Анализ структуры месторождений: условий залегания, состава вмещающих и оклорудноизмененных пород, морфологии и строения рудных тел;
- 2) Выделение парагенетических ассоциаций на основе детального минераграфического анализа и определение последовательности формирования руд месторождений;
- 3) Определение источника вещества на основе изотопных исследований серы сульфидов, углерода и кислорода кальцита;
- 4) Выявление возраста формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района по данным  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования серицита оклорудных метасоматитов;
- 5) Изучение состава и параметров минералообразующей среды по результатам исследования флюидных включений.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу работы положен каменный материал – образцы и пробы горных пород и руд, собранные автором в результате полевых работ, проводившихся в Змеиногорском рудном районе в 2012–2015, 2017 гг, а также был использован материал из фондов НИЛСГиТ НИ ТГУ. Разработанные научные положения опираются на аналитические и литературные материалы по изучаемому району. Всего автором было изучено более 350 образцов горных пород и руд Змеиногорского, Стрижковского и Зареченского месторождений, из них 245 образцов, с рудной минерализацией, 25 образцов оклорудноизмененных и 20 вмещающих пород, 20 образцов магматических образований, а также 40 образцов жильных образований. В ходе исследования из изученных образцов выполнено 45 шлифов, 130 плоскопараллельных пластинок. Выполнено свыше 250 локальных определений химического состава рудных и пордообразующих минералов рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), 16 определений микрокомпонентного состава

туфов и окорудных метасоматитов (ICP-MS), и 20 макрокомпонентного состава вмещающих и окорудноизмененных пород (РФА) в Аналитическом центре геохимии природных систем (НИ ТГУ, г. Томск), а также в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа в Центре коллективного пользования научным оборудованием много-элементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск), 30 определений содержаний золота и серебра в основных типах руд (атомно-абсорбционным методом) в центре коллективного пользования научным оборудованием много-элементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), 32 анализа изотопов серы сульфидов, 6 анализов углерода и кислорода карбонатов выполнено в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (лаборатория стабильных изотопов, г. Владивосток), 286 точечных термометрических исследований газово-жидких включений в кварце, барите, сфалерите, кальците методом термо- и криометрии, 10 оригинальных газово-хроматографических анализов монофракций сульфидов и барита в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), 50 точечных определений состава газовой фазы индивидуальных включений методом рамановской спектроскопии на базе отделения геологии ИШПР НИ ТПУ (г. Томск).

Проведен рентгенолюминесцентный анализ для 6 монофракций кварца окорудных пород (ЦКП АЦГПС НИ ТГУ, г. Томск).

Выполнено девять определений  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  серицита окорудных метасоматитов, подстилающих и рудовмещающих пород в лаборатории изотопно-аналитической геохимии ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

### **Личный вклад автора.**

Заключается в постановке цели и задач исследования, выборе методики исследования. На всех этапах исследований, автор занимался сбором и систематизацией фактического материала (в том числе в полевых условиях), подготовкой проб и специализированных препаратов, необходимых для проведения аналитических работ и непосредственно самостоятельным проведением аналитических исследований. Автором лично выполнено минераграфическое изучение руд, оптическое изучение окорудных и рудовмещающих пород, электронно-микроскопические исследования, рентгеноспектральный микроанализ, крио- и термометрические определения, а также расшифровка и интерпретация всех полученных аналитических данных. Также автором сформулированы защищаемые положения, проанализирован обширный научный материал, опубликованный по теме диссертации.

### **Защищаемые положения.**

1. Гидротермальное рудообразование Стрижковского, Зареченского и Змеиногорского месторождений характеризуется последовательно сменяющими друг друга парагенетическими ассоциациями: хлорит-серицит-кварцевой→галенит-халькопирит-сфалеритовой→гематит-кальцит-баритовой. На Зареченском и Змеиногорском месторождениях процесс рудогенеза имеет отличительную особенность – появление поздних халькозин-теннантит-борнитовой и карбонат-гипсовой парагенетических ассоциаций.

2. По полученным данным  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования серицита окорудных метасоматитов, а также изотопному составу серы сульфидов ( $\delta^{34}\text{S}$ ), формирование изученных барит-полиметаллических месторождений связано с пульсационным поступлением гидротермальных растворов, функционирующих с начала эмского времени ( $408\text{--}402 \pm 4.1$  млн. лет), и имеющих смешанный источник вещества – мантийный ( $0 \pm 2 \text{ } \%$ ) и коровый ( $-4.6 \text{--} -3.6 \text{ } \%$ ). Наложенный халькозин-теннантит-борнитовый парагенезис характеризуется облегченными значениями серы ( $-8.9 \text{--} -13.6 \text{ } \%$ ).

3. Парагенетические ассоциации барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района формировались гидротермальными растворами, насыщенными углекислотой и серосодержащими соединениями, в условиях постепенного снижения температуры от 270 до 90 °C, на фоне увеличения солености (от 1.5 до 9.5 % NaCl экв).

### **Научная новизна полученных результатов.**

На основании авторских данных  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования серицита окорудных метасоматитов дана оценка начала рудообразования в пределах Змеиногорского рудного района, которое соответствует раннему девону (пражский-эмские века). Также уточнен возраст метаморфизма подстилающих девонский рудовмещающий разрез кварц-серицит-хлоритовых пород корбалихинской толщи, который отвечает раннему-верхнему силуру.

Существенно дополнены данные о параметрах рудообразующей среды. Установлено, что формирование минеральных ассоциаций барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (от более ранних к более поздним) происходило с увеличением солености (от 1.5 до 9.5 % NaCl экв), на фоне снижения температур (270 до 90 °C) и при изменении давления от 0.53 – 0.01 кбар.

Впервые проанализирован валовый состав газовой фазы методом газовой хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) в минералах выделенных ассоциаций (в том числе с учетом последовательности их образования). Полученные автором данные показывают, что помимо основных компонентов, таких как водяной пар и углекислота, в составе флюида отмечаются серосодержащие и углеводородные соединения.

Автором определены изотопные характеристики углерода и кислорода кальцита кварц-карбонатных жил корбалихинской свиты, кальцита из гематит-кальцит-баритовой парагенетической ассоциации, и самой поздней карбонат-гипсовой парагенетической ассоциации. Выявленные значения указывают на смешение рудоносного флюида с метеорными водами, в то время как источником углерода кальцита кварц-карбонатных жил являлся глубинный коровый флюид, а поздних рудных ассоциаций выступали раннедевонские вмещающие породы – известняки, алевролиты и аргиллиты.

Полученные автором изменения изотопных отношений  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов в процессе минералообразования, с учетом данных предшественников, позволили сделать выводы о роли полигенного (мантийного и корового) источника вещества при формировании барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района.

Прецизионными методами получены актуальные данные по вещественному составу руд, автором диагностированы 6 новых минеральных видов (гринокит, амальгамы золота и серебра, галеновисмутит, самородный висмут, пильзенит, балканит).

В результате комплексного исследования уточнена схема последовательности минералообразования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района.

**Теоретическая ценность и практическая значимость.** Результаты исследований позволяют реконструировать условия формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, руды которых по своему составу является комплексными (Cu-Pb-Zn+Au и Ag). На основании понимания процессов рудогенеза, тектонических условий и закономерностей размещения барит-полиметаллических месторождений, их вещественного состава, можно экстраполировать полученные данные при изучении схожих полиметаллических месторождений Рудного Алтая и других регионов проявления оруденения рудноалтайского типа, тем более, что некоторые объекты в настоящее время отрабатываются и актуальной проблемой является наращивание запасов исследованного типа руд, посредством совершенствования поисковых критериев.

#### **Апробация работы и публикации.**

По теме диссертации автором лично и в соавторстве опубликовано 40 научных работ, в том числе 4 из них в журналах, включенных в перечень ВАК, 5 в иностранных журналах (Scopus+WOS). Результаты исследований были представлены в виде устных и стеновых докладов на российских и международных конференциях: на Российской молодежной школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2013, 2014, 2020); на международном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова (Томск, 2014, 2016, 2021); на Всероссийской научно-практической конференции

«Современные исследования в геологии» (Санкт-Петербург, 2015); на научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Геология в развивающемся мире» (Пермь, 2015, 2016); на Байкальской молодёжной научной конференции по геологии и геофизике (Горячинск, 2015); на XXI Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа» (Екатеринбург, 2015); на Всероссийской конференции «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизм образования» (Москва, 2015); на третьей международной конференции «Корреляция алтайд и уралид: магматизм, метаморфизм, стратиграфия, геохронология, геодинамика и металлогения» (Новосибирск, 2016); на Московской международной школе наук о Земле (Москва, 2016); на Всероссийской конференции с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов» (Томск, 2016, 2017); на XVIII международной междисциплинарной научной геоконференции «SGEM» (Албена, Болгария, 2018); на международной конференции по геохимии и смежным дисциплинам Goldschmidt (2018, 2021); на междисциплинарной молодежной научной конференции «Азимут ГЕОнаук» (Томск, 2020); на Всероссийской молодежной конференции памяти В.А. Глебовицкого (Санкт-Петербург, 2020); на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021); на Всероссийской конференции с международным участием «Динамика и взаимодействие геосфер Земли» (Томск, 2021); на годичном собрании Российского минералогического общества «Минералогические исследования в интересах развития минерально-сырьевого комплекса России и создания современных технологий» (Апатиты, 2024).

Диссертационная работа общим объемом 255 страниц, состоит из введения (8 стр.), основного текста в виде 7 глав (15 стр.), заключения (2 стр.) и списка использованной литературы, включающего 219 наименований (19 стр.), работа содержит 52 рисунка и 30 таблиц.

**Благодарности.** Работа выполнена под руководством кандидата геолого-минералогических наук доцента О.М. Гринева, которому автор выражает благодарность и глубокую признательность.

Отдельную благодарность автор выражает д. г.-м. н. **В.В. Врублевскому**, к. г.-м. н. И.Ф. Гертнеру, декану ГГФ к. г.-м. н. П.А. Тишину за ценные замечания и всестороннюю помощь в процессе исследований.

За помощь при работе с фондовыми материалами, сборе каменного материала, обсуждении геологических аспектов Змеиногорского рудного района, автор бесконечно благодарит главного геолога ОАО «Горно-Алтайская экспедиция» Ю.Н. Бузоверова, главного и участкового геологов Зареченского рудника **Ю.В. Васильева**, В.И. Чурсинова. За возможность

отбора материалов и допуск на действующий Зареченский рудник автор благодарен генеральному директору ОАО «Сибирь-Полиметаллы» (Алтайский край) А.А. Тишевичу.

Выполнению работы способствовало сотрудничество с лабораториями Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) в лице д. г.-м. н. А.В. Травина, д. г.-м. н. А.А. Томиленко, к. г.-м. н. Н.А. Гибшер, д. г.-м. н. С.З. Смирнова, к. г.-м. н. Е.О. Шапаренко, к. г.-м. н. М.А. Рябухи, которым автор выражает искреннюю благодарность. Глубокую признательность автор выражает всему коллективу кафедры минералогии и геохимии НИ ТГУ, особенно к. г.-м. н. О.В. Бухаровой, ст. преподавателю Л.А. Зыряновой, к. г.-м. н. Э.Н. Кунгуловой за ценные советы и обсуждение результатов.

Также автор выражает искреннюю признательность коллегам-доцентам каф. палеонтологии и исторической геологии к. г.-м. н. А.С. Семирякову и Р.Р. Адылбаеву за помощь в работе, а также доценту каф. динамической геологии к. г.-м. н. И.В. Афонину за ценные замечания и обсуждение исследований. Автор благодарен доценту отделения геологии инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ – к. г.-м. н. А.С. Рубану за помощь в проведении рамановской спектроскопии.

**Связь работы с научными проектами.** Данная работа выполнялась в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект №FSWM-2025-0015).

Во *введении* обосновывается актуальность темы исследования, определены объекты, цель и задачи исследования, описан фактический материал, сформулированы научная и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

**Первая глава** «Состояние проблемы и история изученности Змеиногорского рудного района» содержит обзор научных представлений по проблематике исследования и основных характеристиках колчеданных месторождений, а также сведения об истории геологического изучения Змеиногорского рудного района.

**В второй главе** «Методика исследований» изложены виды используемой в работе аналитики, лабораторных условий и параметров выполнения, объема исследуемых проб.

**В третьей главе** «Геологическое строение Змеиногорского рудного района и изученных месторождений» рассмотрены общие сведения о геолого-структурной характеристике Змеиногорского рудного района, а также изученных месторождений – Змеиногорского, Зареченского, Стрижковского.

**В четвертой главе** «Окорудноизмененные породы месторождений» изложены результаты минералого-петрографических и петрохимических исследований окорудных метасоматитов. Подробно рассмотрена минералогия главных, второстепенных и редких минералов. Приведены данные по  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  изотопному датированию серицита из окорудных метасоматитов месторождений.

**В пятой главе** «Рудная минерализация» изложены результаты минералогических и минераграфических исследований барит-полиметаллических руд. Охарактеризованы минеральные парагенезисы; главные, второстепенные, редкие минералы; формы проявления золота и серебра. Приведена последовательность минералообразования.

**В шестой главе** «Генетические аспекты формирования месторождений» приводятся результаты изучения стабильных изотопов серы сульфидов выделенных минеральных парагенезисов, изотопного состава углерода и кислорода кальцита, а также данные анализа флюидных включений в сфалерите, кварце, барите и кальците.

**В седьмой главе** «Условия образования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района» приведена обобщенная информация об условиях образования изученных месторождений. Приведена концептуальная схема формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, составленная по совокупности полученных данных.

**В заключении** подведены итоги исследования, перечислены основные выводы.

# 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ИСТОРИЯ ИЗУЧЕННОСТИ ЗМЕИНОГОРСКОГО РУНОГО РАЙОНА

## 1.1 Современные представления о формационных типах и обстановках формирования колчеданных руд

Колчеданными месторождениями называются залежи сернистых (сульфидных) соединений металлов в недрах Земли, имеющие промышленное значение. Руды этих месторождений являются важным сырьевым источником меди, цинка, свинца, серы, бария, золота, серебра, редких и рассеянных элементов (Контарь, 2013).

Крупные месторождения колчеданных руд являются основой минерально-сырьевой базы металлургической промышленности России, поставляя в первую очередь медь и цинк, а также такие металлы как свинец, золото, серебро и т.д. В связи с возрастающими потребностями промышленной отрасли России особенно остро стоит вопрос поисков новых крупных месторождений и увеличение запасов уже известных.

В семействе колчеданных месторождений выделяются следующие формации: серно-колчеданная, медно-колчеданная, медно-цинково-колчеданная, колчеданно-полиметаллическая. К колчеданно-полиметаллической формации относится три основных минеральных типа (субформации) – золото-барит-сфалерит-халькопирит-пиритовый (барит-полиметаллический), халькопирит-сфалерит-пиритовый (полиметаллический) и пиритовый (колчеданный).

Колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения, характеризующиеся сходными минеральными парагенезисами и близкими геологическими условиями образования, объединены В.И. Смирновым (Смирнов, 1968, 1982) в особую или отдельную колчеданную группу (семейство) эндогенных месторождений. Месторождения колчеданного семейства обнаруживают большое разнообразие структурных типов, морфологических особенностей рудных залежей, минерального состава и геохимических характеристик руд, а также генетических черт (Смирнов, 1982). В предшествующие десятилетия изучение колчеданных месторождений многими исследователями привело к пониманию связи магматизма и вулканизма с колчеданообразованием, и показана зависимость минералогических особенностей руд от состава определенных вулканогенных и осадочных формаций (Бородаевская идр., 1979; Серавкин, 1986; Зайков, 2006; Дергачев, 2010; Масленников, 2012; Контарь, 2016).

Современные представления о геологии, генезисе, закономерностях размещения колчеданных месторождений базируются на основополагающих исследованиях А.Н. Заварицкого, В.И. Смирнова, С.Н. Иванова, М.Б. Бородаевской, В.А. Прокина, А.В. Пэка, Т.И.

Фроловой, П.Ф. Сопко, Г.А. Твалчрелидзе, В.И. Буадзе, Д.И. Горжевского, И.З. Крейтер, А.И. Кривцова, Н.К. Курбанова, Г.Ф. Яковлева, И.В. Викентьева, В.В. Попова, В.В. Зайкова, В.В. Масленникова, развитых в работах их учеников и последователей, реализовавших многие научные положения в практической деятельности, которая привела к открытиям крупных, и уникальных месторождений, не только на территории уже известных колчеданных провинций – Урала и Алтая, но и на Кавказе, Забайкалье, Салайре, Северной Осетии, а также в пределах Казахстана.

Месторождения аналогичных геолого-промышленных типов выделяются и в зарубежной классификации (Hutchinson, 1973; Huston et al., 1995; Hannington et al., 1999; McDonald, 2005; Fitzpatrick, 2008), однако они имеют свое название, поскольку термин «колчеданные», с его вариациями (например, колчеданно-полиметаллические и другие) в зарубежной литературе не используется.

Всего выделяется три группы месторождений, где минеральная ассоциация руд представлена пиритом, сфалеритом, халькопиритом и галенитом: 1. VMSD (VHMS/VMS) (Volcanogenic-(hosted) Massive Sulfide deposits); 2. SEDEX (Sedimentary Exhalative) и 3. MVT (Mississippi Valley-type).

При этом три выделяемые зарубежными исследователями группы можно соотнести с отечественными аналогами. Так, например, близким аналогом месторождений SEDEX в отечественной геологической литературе являются стратiformные Pb-Zn месторождения в терригенных и терригенно-карбонатных толщах; месторождения VMS являются аналогами отечественных колчеданно-полиметаллических месторождений вулканической ассоциации; месторождения MVT, по отечественной классификации, это стратiformные месторождения в карбонатных формациях. При всех существующих между месторождениями этих трех типов различиях, их важными общими особенностями считаются стратифицированность, преобладающая пласто- и линзообразная форма рудных тел, сходный геохимический состав руд. Для месторождений SEDEX и VMSD это еще, как правило, и небольшая разница во времени между формированием рудовмещающих пород и самих руд (Лобанов, 2017).

Колчеданные месторождения образовывались практически непрерывно в течение всей геологической истории Земли (Дергачев, 2019), начиная с раннего архея и заканчивая современным колчеданным рудогенезом в океанических структурах, так называемые «курильщики», выходящие на дно морского бассейна геотермальные минерализованные источники, несущие сульфидную нагрузку. Согласно данным А.Л. Дергачева, в геологической истории Земли выделяются четыре основных относительно коротких периода активного колчеданообразования, среди которых основной пик пришелся на позднедевонско-

раннекаменноугольный период (Дергачев, 2008). С этим периодом связано формирование крупнейших колчеданоносных провинций мира, в том числе Рудноалтайской.

Представления о генезисе колчеданных месторождений менялись по мере их изучения. В конце XIX – начале XX века преобладающей являлась гидротермальная теория рудообразования колчеданных месторождений, согласно которой данные месторождения рассмотрены как гидротермально-метасоматические образования, связанные с орогенными гранитоидными интрузиями и посторогенными малыми интрузиями.

В 1936 году А.Н. Заварицким была выдвинута гипотеза, согласно которой вулканические очаги являются источником рудоносных гидротермальных растворов. Концепция связи колчеданных месторождений с вулканизмом и их гидротермально-осадочный генезис была поддержана Б.И. Вейц (Вейц, 1953), Т. Ватанабе (Ватанабе, 1956), К. Офтедалем (Офтедаль, 1958), В.И. Смирновым (Смирнов, 1968, 1982) и многими другими исследователями.

При изучении колчеданных объектов исследователей всегда интересует ряд вопросов, характеризующих генезис таких месторождений, а именно: 1) вещественный состав руд, а также последовательность образования минеральных ассоциаций; 2) источники растворов и рудного вещества, в первую очередь металлов; 3) пути транспортировки металлоносных растворов в области их разгрузки; 4) стадийность развития гидротермальной системы; 5) эволюция физико-химических и термодинамических режимов в процессе рудообразования; 6) состав, строение и влияние на рудообразование среды, в которой залегает месторождение, а также закономерности проявления объектов.

В группе VMSD (volcanogenic massive sulfide deposits) по механизму рудоотложения среди колчеданных объектов выделяются (Дергачев, 2018):

*Вулканогенные гидротермально-осадочные.* Представлены в виде согласных пластовых залежей массивных (с полосчатой текстурой) руд (Урал, Большой Кавказ, Рудный Алтай). На таких объектах отмечается вертикальная зональность, где в основании рудных залежей преобладают серно-колчеданные руды, переходящие выше в пирит-халькопиритовые, а затем в галенит-сфалеритовые. Такие руды образованы в результате отложения сульфидного вещества из поступающих растворов на дно бассейна.

*Вулканогенные гидротермально-метасоматические* (флюидогенные). Образуют зоны прожилково-вкрашенных руд среди туфов, лав и субвулканических пород. Рудные тела образованы вследствие отложения минеральных масс в пустотах горных пород, так и в связи с замещением последних. Поэтому форма тел флюидогенных месторождений зависит, с одной стороны, от морфологии рудовмещающих полостей, а с другой стороны, от очертаний замещаемых пород. Наиболее типичны для гидротермальных месторождений различные жилы.

Часто встречаются штоки, гнезда, штокверки, линзы, пластообразные залежи и сложные комбинированные тела.

*Комбинированные вулканогенные гидротермально-метасоматически-осадочные.* В контурах рудных тел объединены гидротермально-осадочные и гидротермально-метасоматические руды типичным примером являются месторождения Южного Урала, а именно Гайское месторождение.

Также колчеданные месторождения по комплексу признаков, а именно связи с магматическими породами, геологическими условиями залегания, и особенностям состава и строения, подразделяются на четыре типа (Колчеданные месторождения мира, 1979; Старостин, Игнатов, 2006; Еремин и др., 2000; Дергачев, 2015):

*Кипрский тип* (серно-, медно-, и медно-цинково-колчеданные руды). Месторождения данного типа связаны с недифференцированной базальтовой субформацией, характерной для коры океанического типа. Месторождения Кипрского типа образованы в спрединговых обстановках. Примерами месторождений являются Брокен-Хилл (Австралия), месторождения Скуриотиса (Кипр), Оутокумпу (Финляндия), Лёккен (Норвегия), Эргани-Маден (Турция), и др., а также современные сульфидные залежи срединно-океанических хребтов.

*Уральский тип* (медно-цинково-колчеданные руды) месторождений, ассоциирующих с контрастно-дифференцированной базальт-риолитовой субформацией. Месторождения данного типа образованы в островодужных вулканических поясах. В данных структурах широко развиты контрастная (риолит-базальтовая), характерная для ранних стадий эволюции энсиматических островных дуг, и непрерывная (базальт-андезит-дацит-риолитовая) вулканогенные формации. Для месторождений, локализованных в породах контрастной формации (Юбилейное, Сибайское, Учалинское), характерны низкие содержания примесей сурьмы и серебра или полное их отсутствие. Для месторождений, локализованных в породах непрерывной формации (Гайское, Молодежное), фиксируются повышенные содержания сурьмы, золота и серебра (Дистанов, 1977). Ведущим по распространению и масштабности объектов является Уральский медно-цинково-колчеданный тип. Эти месторождения сформированы в островодужных структурах, заложенных на океанической коре.

*Тип Куроко* (свинцово-цинково-медные руды). Месторождения данного типа приурочены к зрелым энсиалическим островным дугам, формируются в субдукционных обстановках в пределах подвижных поясов. Месторождения пространственно и генетически связаны с полно дифференцированной известково-щелочной базальт-андезит-дацит-риолитовой субформацией. Данный тип развит на Прибайкалье (Холодненское), Забайкалье (Озерное), в Японии (Куроко).

*Филизайский тип (Бесси)* (медно-цинково-колчеданные руды). Месторождения данного типа сформированы в пределах внешних (невулканических) островных дуг на удалении от центров спредингового вулканизма. Локализованы объекты этого типа в терригенных флишоидных толщах складчатых поясов. Месторождения этого типа встречены в Японии (Бесси, Янахата), США (Стоун-Хилл), Морокко (Блейда), России (Осеннее, Весеннее) (Дергачев и др., 2011).

Стоит отметить, что на протяжении многих лет, вплоть до начала XXI века месторождения Рудного Алтая считались аналогами типа Куроко (Авдонин, 2010), однако начиная с начала 2000-х годов исследователи все чаще стали выделять их в отдельный – Рудноалтайский тип (Чекалин, 2013; Старостин, 2014; Кудрявцева и др., 2022). Выделение в самостоятельный тип основывалось преимущественно на существенном отличии в эволюции магматизма, составе руд и вулканитов Рудного Алтая и региона Хокуроку, а также условиям образования.

Однако принадлежность к определенному формационному типу, не единственный дискуссионный вопрос исследования рудноалтайских месторождений. Не менее остро стоит вопрос и о генезисе этих объектов.

На ранних этапах исследования, а именно в начале XX века, вопросы прогноза, поисков и разведки решались на основе концепции связи их формирования с гранитами (Нехорошев, 1956; Иванкин, 1961; Каюпов, 1977; Кузебный, 1964). В 50-е годы в изучении колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая появились новые данные, которые позволили ряду исследователей высказать мнение о генетической связи многих месторождений с вулканизмом (Белькова, Огнев, 1954; Вейц, 1959; Дербиков, 1966; Шадлун, 1974; Г.Н. Щерба, 1984). В 1954 в г. Усть-Каменогорске на выездной сессии технического совета МГ СССР состоялась широкая дискуссия представителей различных точек зрения. Результатом работы этого совещания явилось развитие геолого-методических, поисково-съемочных и научно-исследовательских работ на цветные металлы, в проведении которых участвовали коллективы геолого-производственных и научно-исследовательских организаций – ВКТГУ, ЗСТГУ, ВАЭГТ, ВСЕГЕИ, МГУ, МГРИ, ИГ АН Казахстанской ССР, ЦНИГРИ). В 1975 году в г. Усть-Каменогорске прошло специальное совещание по генезису рудноалтайских колчеданно-полиметаллических месторождений с экскурсией на наиболее интересные месторождения. На этом совещании точка зрения о связи формирования рудноалтайских месторождений с вулканизмом высказывалась уже большинством исследователей и рассматривалась как альтернативная плутоногенной гипотезе. В эти годы важные результаты исследований по связи колчеданно-полиметаллических месторождений с девонским вулканизмом были получены

коллективами МГУ (Г.Ф. Яковлев, В.В. Авдонин, В.И. Старостин, Н.И. Еремин, Н.Н. Шатагин и др.) и ГИ АН Каз. ССР (Г.Н. Щерба, Х.П. Беспаев, Н.В. Покровская).

Таким образом, для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая рассматриваются следующие гипотезы рудообразования – *интрузивная* и *эффузивная*, а также, выделенная казахстанскими исследователями – *вулканогенно-осадочная*. В соответствии с этой гипотезой колчеданно-полиметаллические руды образовались в герцинский цикл в рифтогенной геодинамической обстановке ( $D_1$ – $D_3$ ) до проявления главной саурской ( $C_1$ ) фазы складчатости, интенсивного многоактного рассланцевания и смятия пород, становления гранитоидных интрузий Змеиногорского, Калбинского комплексов и их дериватов. Главным источником рудоносных растворов, по мнению авторов, являлись сложно дифференцированные глубинные очаги базальтоидного магматизма. Руды сформировались синхронно с образованием девонских вулканогенно-осадочных отложений и флюидно-порфировых комплексов (Дьячков и др., 2021).

Большинство исследователей месторождений Рудного Алтая отдавали предпочтение интрузивной (В.П. Нехорошев, П.Ф. Иванкин, А.К. Каюпов, В.С. Кузебный). При том одни источник рудного вещества связывали с гранитными интрузиями Змеиногорского комплекса (Пилипенко, 1915), другие с кислыми дериватами, а именно кварцевыми альбитофирами (риолитами), третья с посткальбинскими малыми интрузиями, образовавшимися в мезозое. А.А. Кулибин, А.И. Узатис, Г.В. Щуровский образование месторождений связывали с порфировыми интрузиями в целом.

Сторонники эфузивной гипотезы – Л.Н. Белькова, Б.Н. Вейц, И.В. Дербиков, В.Н. Огнев, Т.Н. Шадлун, Г.Н. Щерба, связывали оруденение с процессами вулканизма, довольно интенсивно проявившемся на территории региона в среднем и верхнем девоне.

Таким образом, получившая популярность в 70-е годы концепция о связи полиметаллического оруденения Рудного Алтая с девонским вулканизмом определила необходимость критической оценки всех предшествующих точек зрения, а также обоснования генетической связи оруденения с вулканизмом базальт-риолитовой формации, и как следствие разработку новых генетических моделей отдельно по конкретным месторождениям (субформациям), рудным полям и рудным районам.

## 1.2 История изученности Змеиногорского рудного района и месторождений

История Змеиногорского рудного района, территориально относящегося к северо-западной части Рудного Алтая, имеет статус крупной минерально-сырьевой базы цветной металлургии России, а также одного из стабильных поставщиков золота и серебра в стране,

начиная с XVII века, и имеющего более чем трехсот летнюю историю развития горного дела в регионе.

В общих чертах история исследования Рудного Алтая, и в частности Змеиногорского рудного района делится на три периода: царский, советский, современный, однако использование недр региона уходит в глубокую древность, к периоду энеолита (ранней бронзе), когда легендарные племена «Чуди» из выходящих на дневную поверхность окисленных полиметаллических руд извлекали медь, свинец, золото, серебро (Гринев, 2002). При этом древние рудокопы знали не только признаки поисков руд, но и владели способами проходки поверхностных и подземных выработок в разных геологических условиях.

После деятельности чудских племен остались многочисленные горные выработки (размеры многих из них до 34 метров), орудия труда, украшения, предметы быта, охоты из камня, добываемых ими металлов.

Систематическое изучения и освоение недр региона приходится на конец XVII – начало XVIII веков (Гринев, 2004).

В *царский период* (1687–1918 гг.) эта область называлась Колывано–Воскресенским горным округом, включавшим территории современных Алтайского края, Новосибирской, Кемеровской и части Томской областей, а также Семипалатинской и Павлодарской областей Казахстана. Зарождение горнорудной деятельности связано с именем Петра I, который, узнав впервые от бургомистра Амстердама Н. Витзена о наличии серебряных руд на Алтае в районе верховьев рек Иртыша, Чарыша, Оби, Алея, велел искать руду (Чекалин, 2001). В 1744 году был основан Барнаульский медный завод Акинфия Демидова, и официально было положено начало интенсивного освоения недр Алтая. В это время открываются новые месторождения, строятся рудники и металлургические заводы. Одним из таких открытых месторождений является Змеиногорское - крупное по запасам золото-серебро-барит-полиметаллических руд.

Первая полистная съёмка Алтая выполнена Государственным геологическим комитетом (1882 год) на рубеже XIX-XX веков. Съёмка с геологическим описанием территории Змеиногорска и других, была выполнена в 1904 году Г.Г. фон-Петцем. Все действия специалистов-геологов в этот период на рассматриваемой территории носили рекогносцировочный характер с целью определения ее перспектив на промышленное оруденение и последующие направления поисково-разведочных работ. В этот период были опубликованы работы П.А. Чихачева, Г.Е. Щуровского, Б. Коты, И.И. Билля, Г.Г. Петца и Г.И. Панфильева, которые в настоящее время представляют лишь исторический интерес. В практическом отношении этот был малопродуктивный период. Австрийскими концессионерами разведано на Змеиногорском руднике около 0.1% руды, 1.5% золота и 0.35% серебра (Чекалин, 2010).

Советский период (1918–1990 гг.) отличался резкой сменой акцентов на металлогеническую специализацию алтайских руд. Несмотря на то, что в Змеиногорском рудном районе с перерывами по-прежнему работали предприятия, специализировавшиеся на добыче золота и серебра, и был открыт целый ряд новых месторождений, их руды в специальной литературе фигурировали как руды месторождений золото- и серебросодержащей барит-полиметаллической формации. По итогам III сессии Ученого совета Казахстанской базы АН ССР было принято решение более детального исследования всей северо-западной части Алтая, с более полным объемом геологоразведочных работ на Змеиногорском, Золотушинском, Локтевском, Петровском, Карамышевском и Семеновском месторождениях. В тот же период были охарактеризованы основные черты геологического строения и истории геологического развития территории Рудного Алтая, установленные на основании многолетних и плодотворных работ Н.Л. Бубличенко, Н.А. Елисеева (Геология ССР, Восточные Казахстан, 1967) и ряда других геологов (Шатский, 1955).

В 40–е годы в регионе создаются геологические партии, которые проводили поисковые работы на участках уже известных рудных объектов. Эти поиски были малоэффективными из-за отсутствия кондиционных площадных геологических исследований.

В 1949 году по решению Министерства геологии ССР на базе московских ВУЗов, В. М. Крейтером была организована Алтайская полиметаллическая экспедиция. Её целью было расширение минерально-сырьевой базы свинцово-цинковой промышленности в Рудном Алтае посредством разномасштабных площадных исследований территории Змеиногорского, Стрижковского и Золотушинского месторождений. Экспедиция вела съемку масштабов 1:50000 и 1:2000, занималась изучением строения месторождений, их рудных полей, выделением перспективных площадей, а также поисковыми работами.

В итоге работы экспедиции завершились составлением в 1956–1961 годах первых кондиционных геологических карт и карт полезных ископаемых в масштабе 1:200000 и выявлением ряда перспективных участков.

В 50–60-е годы территория Северо-Западного Алтая покрыта кондиционной геологической съемкой масштаба 1:50000, приведшей к открытию двух полиметаллических месторождений и одного золоторудного.

В 1971–1973 гг. по решению Мингео ССР геологами и геофизиками Рудно-Алтайской и Алтайской экспедиций и институтов Москвы под методическим руководством Д.И. Горжевского (ЦНИГРИ) и Г.Ф. Яковлева (МГУ) проведены крупные площадные прогнозно-металлогенические исследования в масштабе 1:50000, которые способствовали открытию Юбилейного и Корбалихинского месторождений. Также были детализированы схемы стратиграфии и магматизма, предложена методика выявления полиметаллических

месторождений, основанная на комплексе геологических, геохимических и геофизических предпосылок.

К 90-м годам вся описываемая территория исследована различными геофизическими методами (грави-, магнито-, электроразведка и радиометрия в наземном и скважинном вариантах) в помощь ее геологическому картированию, поискам и разведке различных полезных ископаемых.

*Современный период (1990–н.в.).* В результате деятельности всех рудников на северо-западе Рудного Алтая от разведанных запасов полиметаллических руд в XVIII-XX столетиях к 1990-ым годам добыто руды около 30%, а в ней от 16 до 36% отдельных металлов (медь, свинец, цинк, золото, серебро).

В начале 90-х годов все рудники на территории страны были закрыты, а геологоразведочные работы остановлены. Возобновление началось лишь в 1999 году, когда были составлены комплекты геологической карты (О.В. Мурзин, 2001), карты полезных ископаемых и закономерностей их размещения (В.М. Чекалин, 1999), масштаба 1: 200 000 листа М-44-ХI (Змеиногорск).

В 1999 году администрацией Алтайского края организовано ОАО «Сибирь-Полиметаллы», получены лицензии на отработку Рубцовского, Зареченского и Корбалихинского месторождений. В 2004 году ОАО «Сибирь-Полиметаллы» вошло в состав Уральской горно-металлургической компании, которая ведет отработку данных объектов и по сей день, за исключением Рубцовского месторождения, которое считается отработанным, однако на территории рудника действующей остается обогатительная фабрика, перерабатывающая руды Корбалихинского месторождения.

В 2009–2012 гг. ФГУП ЦНИГРИ совместно с ФГУНПП «Геологоразведка», ФГУП СНИИГГиМС, ГФУП «ВНИИГеофизика», Томский политехнический университет, ФГУП ИМГРЭ, ФГУП ВСЕГЕИ и ОАО «Рудно-Алтайская экспедиция» выполнены геолого-геофизические работы по обоснованию переоценки перспектив полиметаллического оруденения Рудного Алтая с целью разработки основы ведущего в Российской Федерации центра по добыче свинца и цинка. В результате был разработан современный прогнозно-поисковый комплекс (ППК), ориентированный на выявление разноранговых объектов рудноалтайского типа, находящихся в скрытом залегании.

В 2012–2017 гг. проведены совместные поисковые работы ОАО «Рудно-Алтайская экспедиция» и ФГУП ЦНИГРИ на Вересухинско-Комиссаровской, Змеиногорско-Березовогорской и Новокузнецковской поисковых площадях, а в 2021–2023 гг. Уральской геолого-съемочной экспедицией на Шумаковской перспективной площади.

Также стоит отметить, что в разные годы, в развитии рудно-сырьевой базы цветной металлургии Алтайского края, принимали участие, в том числе и на месторождениях Змеиногорского рудного района, сотрудники Томского государственного университета – Б.М. Тюлюпо, А.Д. Строителев, Л.А. Зырянова и В.Л. Свешникова. Сотрудники и выпускники ТГУ внесли значительный вклад в составление производственных отчетов по колчеданным объектам Рудного Алтая. Некоторые из них являются первооткрывателями месторождений.

### **1.2.1 История исследования Змеиногорского месторождения**

Змеиногорское месторождение относится к числу месторождений, известных с древних времен. Первые исследования в районе относятся к началу XVIII столетия, когда по следам «чудских» работ по инициативе Акинфия Демидова было открыто несколько медных и свинцово-медных месторождений в Воскресено-Колыванском и Змеиногорском районах и начата плавка меди, в том числе в 1736 году было открыто и Змеиногорское месторождение (Вьюнов, 1949).

С 1747 года началась систематическая разработка Змеиногорского месторождения. Работы велись на двух залежах – Комисской и Большого разноса, где отрабатывались полиметаллические рудные тела с богатым содержанием серебра (среднее содержание достигало 443 г/т).

Был пройден ряд вертикальных и горизонтальных выработок, с помощью которых установлено, что полиметаллическое рудное тело и минерализованные «роговики» (ныне микрокварциты) выклиниваются на глубине 209–220 метров по падению. Производительность рудника в это время была первые тысячи тонн, к 1800–1849 годам его производительность увеличилась до 133 и 143 тыс. тонн.

После того как залежь висячего бока была в основном отработана, добыча велась из закладок старых работ и нетронутых целиков. В 1871 году работы на руднике были остановлены и горные выработки затоплены.

После значительного перерыва, в 1903 году, в связи с установленной золотоносностью «роговиков» лежачего бока отработанного рудного тела Большого разноса, работы по добыче на руднике были вновь возобновлены. До 1914 года эксплуатация велась австрийской концессией «Tern и Taxis». Работы были сосредоточены на западном фланге линзы «роговиков», в наиболее богатом золотом участке. В этот период была пройдена шахта Александровская и горизонтальные выработки I и II горизонтов. Было пройдено 30 скважин (глубиной от 5 до 140 метров и общим объемом 1233.25 м) с целью оконтуривания

золотоносных «роговиков» в западной части залежи. В результате золотоносные кварциты прослежены на 25 м ниже 2-го горизонта, т.е. на глубину около 70 метров от поверхности.

Золото в кварцитах связано с баритовыми, сульфидными и с кварцевыми прожилками. Содержание золота в рудах такого типа (из карьера) достигало 20–25 г/т, из подземных выработок – 40 и более г/т.

В этот же период концессионерами была построена золотоизвлекательная фабрика.

В 1914 году рудник был передан английской концессии «Русская горнопромышленная корпорация», которая до 1919 года продолжала отработку золотоносных «роговиков» и барита. Затем до 1932 года рудник переходил от одной организации к другой: трест «Русские самоцветы» (1924–1925 года), акционерные общества «Ленаголдфилдс» (1925–1929 года) и «Ленабанк» (1931–1932 года) (Гринев, 2002, 2004). В этот период добыча велась с поверхности и из старых отвалов.

В 1932 году рудник был передан в ведение «Главзолото» и стал государственным предприятием, с этого момента началась более детальная разведка месторождения.

Эксплуатационные работы на золото проводились открытым способом. До 1940 года работы велись только до II горизонта, а затем была начата откачка подземных выработок, вскрывшая месторождение до уровня VI горизонта (до глубины 182 метра), и пройдено несколько новых выработок на III и IV горизонтах.

В период 1934–1948 гг. предметом работ по добыче служила золотоносная россыпь по речке Змеевке (Гринев, 2004). Россыпь настоящее время считается отработанной, однако исследователями вплоть до настоящих дней удается отыскать и получить частицы золота из отвалов Змеиногорского рудника, которые поворгались значительным гипергенным преобразованиям (Хусаинова, 2020).

В 1937–39 годах Н.Н. Курек произвел геологическую съемку Змеиногорского рудного поля в масштабе 1:10000, привел сравнительную характеристику Змеиногорского и Риддерского месторождений. В 1947–48 годах по результатам геологоразведочных работ Рудно-Алтайской ГРП Ф.И. Вьюновым и Ф.Д. Стаховичем написан отчет и детализирована геологическая карта месторождения масштаба 1:2000. По окончанию работ авторы пришли к выводу о бесперспективности Змеиногорского месторождения.

Геологоразведочные работы на месторождении проводились в 1946–49 годах Рудно-Алтайской ГРП, было пройдено 15 скважин общим объемом 1416 погонных метров и дана неудовлетворительная оценка месторождению.

В 1948 году рудоуправлением пробурено 14 мелких скважин для оконтуривания «роговиков» рудного тела залежи Большого разноса, а в 1952 году 12 поисково-съемочных

скважин на восточном фланге месторождения. Кроме того, разведочное бурение проводилось из подземных выработок.

В 1949–50 годы проведена откачка воды до IV горизонта, горные выработки вновь переопробовались на золото, серебро, свинец, цинк и медь.

По данным А.И. Вуколова и М.Ф. Розена за 14 лет (с 1937 по 1950 годов) на Змеиногорском месторождении добыто – 540155 тонн руды, из которой извлечено 3405 килограмм золота со средним содержанием 6.3 г/т. Из россыпи по речке Змеевке за этот период извлечено 340 килограмм золота.

В 1951 году добыча руд из целиков была прекращена и до 1954 года рудник работал исключительно на отвалах кондиционных золотых руд.

С 1954 года рудник передан в ведение «Главцинквинец», где работы осуществлялись Змеиногорским рудоуправлением, производившим добычу полиметаллических руд и барита из отвалов. В 1954 году рудник был поставлен на мокрую консервацию.

### **1.2.2 История исследования Стрижковского месторождения**

Стрижковский рудник был открыт в 1781 году и разведывался с большими перерывами в 1781–1791 годах, в 1812–1817 и в 1830 годах. Основные разведочные работы были произведены в период 1781–1791 гг, в тот период было пройдено три шахты. Первой шахтой была вскрыта и прослежена рудная жила с желтыми охрами, церусситом и галенитом. Мощность жилы в верхних горизонтах 6.4 метра, а в нижних – 0.18 метра. Вторая и третья шахты были пройдены по окисленной руде с церусситом и малахитом, мощность рудных прожилков до 0.35 метров. Из первой и второй шахт с горизонтов 9.6 метра и 17 метров по жиле был пройден выработки длиной около 21 метра, в некоторых выработках жила выклинивалась, в других прослеживалась мощностью от 0.1–0.18 метров (Дмитриев, 1957).

В 1812–1817 и в 1830 годах проводились дополнительные работы по углублению третьей шахты. Работы были прекращены из-за отсутствия руд и впоследствии не возобновлялись. Всего за время работы рудника было добыто 205 тонн сортированных руд, из которых получено 31 тонна свинца, 3 тонны меди и 11.6 кг серебра.

Совсем недолго действующей была подземная шахта на месторождении, проработавшая с 1947 по 1952 гг.

### 1.2.3 История исследования Зареченского месторождения

Впервые детальная разведка и отработка Зареченского месторождения золото-серебро-барит-полиметаллических руд осуществлялась в первой половине 1960 годов (Чекалин, 2010). Для эксплуатации был построен главный ствол шахты глубиной 280 метров.

По данным скважинной разведки месторождения (1958–1960 гг.) запасы руды преимущественно меди, свинца, цинка, золота, серебра, барита и таких редких элементов, как кадмий, селен, теллур, индий, таллий, были утверждены ГКЗ СССР в 1961 г. В последующем 1961–1964 гг. осуществлена его доразведка в основном на глубину и восточном фланге при помощи скважин (Зареченская-1 на горизонте +180.5 м), используемой в настоящее время в качестве вентиляционной. В результате запасы были почти удвоены и по оперативным подсчетам поставлены на Государственный баланс ГКЗ СССР. Отработка продолжалась до апреля 1995 г, затем Зареченский рудник был закрыт и поставлен на сухую консервацию, а с декабря 1997 г. постановлением администрации Алтайского края затоплен.

В апреле 1999 года ОАО «Сибирь-Полиметаллы» была получена лицензия на право отработки месторождения ниже III горизонта. В 2003 г. на основании Геологического задания был составлен соответствующий проект, который предусматривал отбор технологической пробы руд, её исследование и разработку на его данных ТЭО кондиций с подсчетом запасов. В 2007 году был запущен в работу рудник, и обогатительная фабрика на месторождении, который является действующим и по настоящее время.

## 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения задач, связанных с условиями образования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, применялся комплексный поход, включающий петрографические, минераграфические, геохимические, термобарогеохимические, изотопно-геохимические исследования с применением прецизионных методов анализа вещества в аккредитованных аналитических лабораториях.

Для выполнения аналитических исследований использовались штуфные образцы, отобранные в ходе геологических маршрутов непосредственно на изученных месторождениях, а также находящиеся в фондах научно-исследовательской лаборатории структурной геологии и тектоники ГГФ НИ ТГУ.

Первичная информация о геологическом строении, условиях локализации рудных тел изучалась с использованием опубликованной литературы, фондовых материалов, а также полевых наблюдений. Проводилось макроскопическое описание образцов, выявление текстурно-структурных характеристик вмещающих, окорудных пород и руд. Изготовлено 130 плоско-параллельных пластинок и 45 прозрачных шлифов.

Диагностика рудных и нерудных минералов осуществлялась с помощью оптического метода на поляризационном микроскопе Leica DM 750P. Мелкие включения, в том числе и механические примеси, трудно диагностируемые минералы, а также непосредственно химический состав рудных и породообразующих минералов изучались на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II LMU, а также TESCAN MIRA III, совмещенных с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 и Ultim Max 40 соответственно (фирмы OXFORD Instruments Analytical, Великобритания). Определение химического состава минералов проводилось в полированных плоскопараллельных пластинках. Проанализировано более 100 участков и снято более 250 спектров. Анализы выполнены К.В. Бестемьяновой в центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИ ТГУ.

Содержания редких элементов определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе серии Agilent 7500 x (Agilent Technologies, США) во вмещающих, окорудных породах и элементов-примесей в рудах по методике СТО ТГУ 048-2012 (аналитик – Рабцевич Е.С.), центр коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИ ТГУ, выполнено 16 анализов, определено 40 элементов.

Содержания петрогенных компонентов вмещающих и окорудных пород определялся рентгенофлюоресцентным анализом (РФА), на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP

фирмы ARL (Applied Research Laboratories) по стандартной методике было определено 15 оксидных соединений, а именно  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ . Анализ выполнялся из плавленых таблеток: анализируемая проба сушилась при  $105^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часов, затем прокаливалась при  $960^\circ\text{C}$  в течение 2.5 часов и затем смешивалась с флюсом (66.67 % тетрабората лития; 32.83 % метабората лития и 0.5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составлял порядка 5 грамм). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2.0-Ox по разработанной методике (Карманова и Карманов, 2011). Исследовано 14 проб (аналитик – Карманова Н.Г.). Исследования проводились в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ЦКП МИИ) в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск.

Изотопный анализ серы сульфидов (35 монофракций), углерода и кислорода кальцита (6 монофракций), выполнен в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток), в лаборатории стабильных изотопов, аналитик – Веливецкая Т.А. Для изучения изотопного состава серы сульфидов подготавливались истёртые в пудру монофракции минералов массой 0.5 – 1.0 грамм. Подготовка образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа серы проведена по методике В.А. Гриненко. Сера сульфидов была окислена до  $\text{SO}_2$  с использованием оксида меди. Реакция окисления проводилась в вакууме при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Полученный  $\text{SO}_2$  очищался от остальных продуктов реакции на терморегулируемой криогенной ловушке. Очищенный  $\text{SO}_2$  вымораживался в отдельной ампуле для измерения  $\delta^{34}\text{S}$ . Измерение изотопных соотношений серы проведено на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 253 (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) с использованием двойной системы напуска. Вес анализируемых образцов составлял 10 миллиграмм. Погрешность определения  $\delta^{34}\text{S}$  ( $1\sigma$ ) составляет 0.1‰,  $n=5$ . В качестве стандарта использован троилит метеорита Каньон Дьябло (CDT). Изотопный анализ кислорода и углерода карбонатов (6 проб) выполнен также в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток), в лаборатории стабильных изотопов (аналитик – Веливецкая Т.А.). Подготовка образцов к масс-спектрометрическому изотопному анализу проведена по стандартной методике разложения карбонатов в 100% фосфорной кислоте в вакуумных условиях при температуре  $95^\circ\text{C}$ . Очистка выделенного  $\text{CO}_2$  произведена методом криогенного разделения. Измерение изотопного состава углерода и кислорода проведено на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 253 (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) с использованием двойной системы напуска. Вес анализируемых образцов составлял 3.5 миллиграмм. Воспроизводимость определения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  ( $1\sigma$ ) образцов составляла 0.1‰,  $n=5$ . Калибровка метода проведена по лабораторным стандартам и международным стандартам NBS-18, NBS-19, IAEA-CO-8.

Изотопно-геохронологические исследования ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) проводились в лаборатории изотопно-аналитической геохимии, в центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ЦКП МИИ) в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик – Травин А.В. Навески минеральных фракций (9 проб серицита) заворачивались в алюминиевую фольгу, после откачки запаивались в кварцевую ампулу совместно с навесками биотитов МСА-11 и LP-6, мусковита Bern 4m в качестве мониторов. Затем фракции облучались в кадмированном канале реактора Научно-исследовательского института атомных реакторов (Росатом, г. Димитровград). Градиент нейтронного потока не превышал 0.5 % на размере образца. Эксперименты по ступенчатому прогреву проводились в кварцевом реакторе с печью внешнего прогрева. Холостой опыт по  $^{40}\text{Ar}$  (10 мин при  $1200^{\circ}\text{C}$ ) не превышал  $5*10^{-10}$  нсм<sup>3</sup>. Очистка аргона производилась с помощью ZrAl SAES - геттеров. Изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре «noble gas 5400» фирмы Micromass (Англия). Ошибки измерений, приведенные в тексте, в таблицах и на рисунках, соответствуют интервалу  $\pm 1\sigma$ .

Содержания золота и серебра в рудах и окорудноизмененных породах в 42 пробах определялись атомно-абсорбционным методом (аналитик – Ильина В.Н.) на атомно-абсорбционном спектрофотометре Solaar M6 (чувствительность анализа  $1\cdot10^{-8}$  масс. %), в аналитическом центре института Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук (г. Новосибирск).

Рентгенолюминесценция кварца (6 проб окорудных метасоматитов) проводилась с помощью установки, собранной на базе монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Mo – антикатодом. Спектральная область от 200 до 900 нм охватывалась благодаря использованию ФЭУ-100 и сменных дифракционных решеток с рабочими областями в диапазонах 200 – 500 нм и 350 – 1000 нм (аналитики – Борозновская Н.Н, Корнева А.П.), выполнено в аналитическом центре коллективного пользования «Геохимия природных систем» НИ ТГУ.

Последующие исследования были направлены на выявление физико-химических режимов минералообразования по результатам термобарогеохимических исследований флюидных включений в кварце, сфалерите, барите, кальците.

Для оптического изучения флюидных включений в проходящем свете были изготовлены плоскопараллельные полированные с двух сторон пластинки из кварца, сфалерита, барита и кальцита толщиной 0.3 – 0.4 мм. Изготовление препаратов проводилось в опытно-производственном участке пробоподготовки ИГМ СО РАН (мастер – Бондаренко О.В.). Всего было изготовлено порядка 50 пластин.

При оптическом изучении производилось микроскопическое описание включений с использованием микроскопа Leica750P. Определялась принадлежность выявленных включений к первичным или вторичным группам, а также размер и форма включений.

К группе первичных, в соответствии с известными критериями (Ермаков, 1972; Рёдер, 1987) относились включения, находящиеся в центральной части зерен, также отдельные или облачные скопления, не связанные с трещинными элементами. Вакуоли таких включений имеют неправильную, либо полуограненную форму, нередко в виде отрицательных кристаллов. К группе вторичных включений относились те, что имеют амебообразную форму и приурочены к различного рода залеченным трещинам.

Микротермометрические исследования проводились в лаборатории термобарогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), под руководством А.А. Томиленко и Н.А. Гибшер, М.А. Рябухи с использованием термокамеры THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном измерений температур от  $-196$  до  $+600$   $^{\circ}\text{C}$ .

Соленость минералообразующих растворов определялась по температуре плавления льда с использованием двухкомпонентной водно-солевой системы ( $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ) (Киргинцев, 1977) и выражена в масс. %  $\text{NaCl}$  экв. Состав водной фазы включений определялся по температуре эвтектики водно-солевой системы (Борисенко, 1977).

Газовый состав индивидуальных включений изучался методом Рамановской спектроскопии. Наблюдения проведены на дисперсионном конфокальном микроскопе комбинационного рассеяния Thermo Fisher Scientific DXR2 Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск). Проанализировано 50 включений, аналитик – Рубан А.С. Диагностированы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_4$ . Обработка спектра и деконволюция проводилась в веб-приложении ArDi (<https://ardi.fmm.ru/>) (Shendrik et al., 2024). Пики описывались кривыми Фойгта по спектру с предварительно удаленной базовой линией. Полученный спектр соответствует катаплеиту RRUFF ID R400005.3.

Исследование состава летучих компонентов флюидных включений в сульфидных и жильных минералах производилось с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии на базе Аналитического центра ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) на хромато-масс-спектрометре ThermoScientific (USA) DSQ II MS/Focus GC. Методика GC-MS анализа детально описана в работе (Бульбак и др., 2020). Свежесколотый образец (монофракция) объемом до  $0.06$   $\text{cm}^3$  помещался пинцетом в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой, затем прогревался при  $T = 140\text{--}160$   $^{\circ}\text{C}$  в течение 133 мин в токе газа-носителя – гелия (чистота 99.9999 %, начальное давление 45 кПа). Разделение газовой смеси на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному

ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Масс-спектральные условия: энергия электронов – 70 эВ, ток эмиссии – 100 мкА, температура в источнике ионов – 200°C, напряжение усилителя – 1350 В, полярность регистрируемых ионов – положительная, диапазон сканирования масс – 5–500 а.е.м., скорость сканирования – один скан в секунду. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Проанализировано 10 монофракций минералов, аналитики – Томиленко А.А, Шапаренко Е. О.

В заключении исследований проводилось обобщение полученных результатов, их сравнение с данными по схожим объектам с использованием литературных источников. На основании совокупности полученных результатов формулировались выводы об условиях формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района.

### 3 ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА И ИЗУЧЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Змеиногорский рудный район размером 20 x 100 км расположен в северо-западной части Рудного Алтая. Район вытянут почти в широтном направлении между г. Змеиногорском на востоке и р. Харьковкой на западе (Рисунок 3.1). Южной границей района служит долина реки Корбалихи.

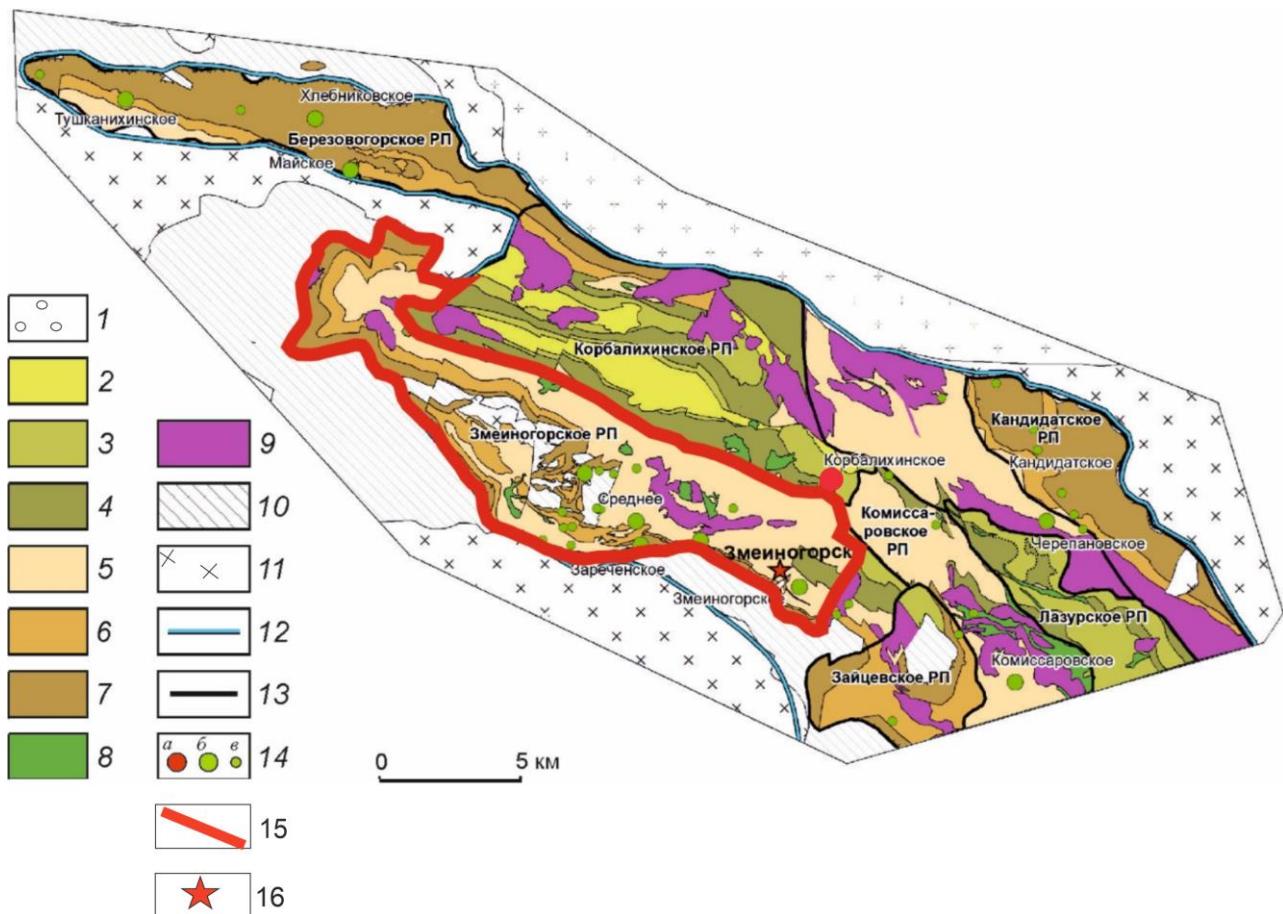


Рисунок 3.1 – Схема размещения рудных полей в пределах Рудноалтайского мегапрогона (Кузнецов и др., 2019) с изменениями автора. Геологические формации: 1 – надрудная (без расчленения)  $D_3\text{fm}$ – $C_1$ ; рудовмещающие: базальт - риолитовая кремнисто-терригенная с субформациями (2 – верхней,  $D_3\text{f}_1$ , 3 – средней,  $D_2\text{g}_2$ – $D_3\text{f}_1$ , 4 – нижней,  $D_2\text{g}_2$ ), базальтсодержащая андезит-дацит-риолитовая известково-кремнисто-терригенная с субформациями (5 – верхней,  $D_2\text{g}_{1,2}$ , 6 – средней,  $D_2\text{ef}$ – $g_1$ , 7 – нижней,  $D_{1-2}\text{e}$ – $ef$ ); 8 – габбро-диабазовая ( $D_3$ ); 9 – риолит-дацитовая субвулканическая ( $D_3$ ); 10 – подрудная известково-терригенная метаморфизованная ( $PZ_1$ ); 11 – габбро-диорит-плагиогранит-гранитовая ( $D_3$ – $C_1$ ); 12 – границы рудных районов, 13 – границы рудных полей; 14 – месторождения: а – медно-свинцово-цинково-колчеданные, б – свинцово-цинково-колчедансодержащие, в – рудопроявления; 15 – границы Змеиногорского рудного района; 16 – областной центр.

### 3.1 Геологическое строение и полезные ископаемые района

В региональном плане Змеиногорский рудный район приурочен к Змеиногорско-Быструшинскому прогибу Рудноалтайского мегапрогиба (РАМП). Мегапрогиб представляет собой сложнопостроенную линейную поясовую структуру, заключенную между двумя герцинскими трансрегиональными системами (Рисунок 3.2).

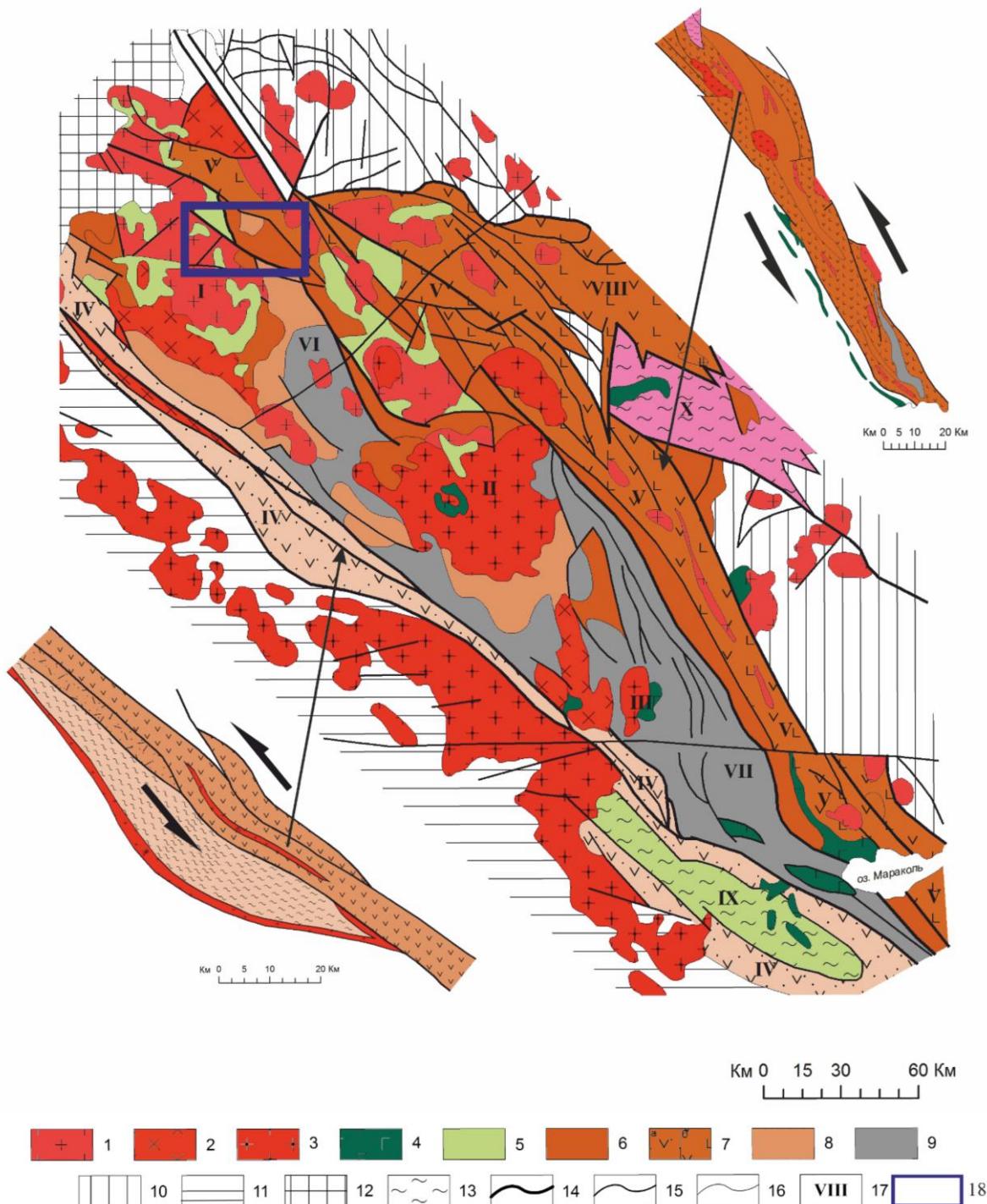


Рисунок 3.2 – Схематическая карта геологического строения Рудноалтайского мегапрогиба по (Гринев и др., 2016) с местоположением Змеиногорского рудного района. 1 – девонские и додевонские (?) гранитоиды алейского и змеиногорского комплексов, 2 – карбоновые гранитоиды синюшинского комплекса, 3 – раннепермские гранитоиды калбинского комплекса,

4 – интрузии основного состава нерасчлененные (D, C, P), 5 – метаморфические комплексы (PZ<sub>1</sub>), 6 – нерасчлененные толщи, 7 – толщи прибортовых депрессионных зон а) средне-верхнедевонские и б) ранне-средне-верхнедевонские, 8 – толщи среднего-верхнего девона быструшинского и белоубинского синклиниориев, 9 – толщи верхнего девона – нижнего карбона Калба-Нарымской СФЗ, 10 – байкалиды и каледониды Горного Алтая, 11 – Калба-Нарымская СФЗ, 12 – Барнаульская впадина, 13 – динамометаморфические образования выступов основания (R-Є<sub>1</sub>), 14 – шовные зоны 1-го порядка, 15 – разрывные нарушения, 16 – границы структурно-вещественных комплексов, 17 – основные морфоструктурные элементы: I – Алейский гранитно-метаморфический свод (ГМС); II – Синюшинский свод; III – Соловьевский свод; IV – Золотушинско-Иртышско-Курчумская прибортовая депрессионная зона, приуроченная к Иртышской зоне смятия; V – Змеиногорско-Белоубинско-Маркакольская прибортовая депрессионная зона, приуроченная к северо-восточной зоне смятия, VI – Быструшинский синклиниорий; VII – Белоубинский синклиниорий; VIII – Коргонский грабенообразный прогиб; IX – Курчумский выступ динамометаморфитов докембрия (?) – раннего палеозоя; X – Терехтинский выступ байкалид, 18 – Змеиногорский рудный район.

С юго-запада РАМП граничит с Иртышской зоной смятия, отделяясь от нее Иртышско-Маркакольским глубинным разломом, а с северо-восточной стороны с Северо-Восточной зоной смятия, отделяясь от нее Локтевско-Маркакольским глубинным разломом. Помимо основных разломов (северо-западного простирания) в Рудноалтайском мегапрогибе отмечается система сопряжённых с ними разломов субмеридионального, субширотного и северо-восточного направлений. Развитие основных структурных швов определяет дуплексное строение додевонского основания Рудноалтайского мегапрогиба, оказавшего заметное влияние на строение и размещение девонских образований (Туркин, 2010).

Внутреннее строение РАМП обусловлено наличием пород каледонского фундамента, представляющих собой метаморфизованные отложения зеленосланцевой фации (додевонский структурный этаж), а также девонские структуры (девонский структурный этаж), представленные прибортовыми вулканогенно-депрессионными зонами, трассирующими по внутренней стороне мегапрогиба региональные шовные зоны, на контактах с Иртышской и Северо-Восточной зонами смятия, и расположенными в осевой части Алейским и Синюшинским гранитно-метаморфическими куполами (ГМК) (Гринев и др., 2016).

К Северо-Восточной зоне смятия приурочена Змеиногорско-Белоубинско-Маркакольская депрессионная зона, строение которой представлено четко разделенными кулисно-расположенными линзообразными блоками, в том числе и Змеиногорско-Быструшинским сегментом, к которому относится изучаемый Змеиногорский рудный район. К данной депрессионной зоне приурочены рудные районы, относящиеся не только к Российской Федерации (Рубцовский, Змеиногорский, Снегиринский), но и, располагающиеся на территории Казахстана (Лениногорский, Зыряновский). При этом рудные поля соответствуют одноименным прогибам (Авдонин, 1995, 1998; Ширай, Филатов и др., 1999; Кузнецов и др., 2014). В изучаемом районе выделяется три типа прогибов меньшего структурного порядка:

межвулканические, надвулканические и склоновые, отличающиеся друг от друга структурной позицией, морфологией, размерами и составом выполняющих их отложений.

В осевой части Рудноалтайского мегапрогиба располагаются Алейский и Синюшинский гранитно-метаморфические купола (ГМК) (Козлов, 2015), а также слабо вскрытое эрозией Соловьевское поднятие (Гринев и др., 2016). Гранитно-метаморфические купола характеризуются зонально-мозаичным строением, где в центральной части располагаются батолиты кислого состава с подчиненным количеством фаз основного состава, а в периферийных частях чередуются интрузивные образования кислого и основного состава, а также породы метаморфической зеленосланцевой толщи.

Глубинное строение северо-западной части Рудного Алтая по данным геофизических исследований характеризуется теми же особенностями, что и Рудноалтайского мегапрогиба в целом, а именно приуроченностью к срединному валу, фиксируемому в рельефе поверхностей Мохоровичча и Конрада гребневидным Рудноалтайским выступом северо-западного простирания с увеличением мощности базито-метаморфического слоя по данным (Щерба и др., 1984; Никонов и др., 1988; Мегакомплексы..., 1988; Западная Сибирь..., 2000) с 18–21 до 21–24 км. В осевой части выступа поверхность Конрада располагается на глубине 21–22 км, а поверхность Мохо – 45–48 км. Поверхность Мохоровичча здесь имеет гребневидное поднятие северо-западного простирания (Рисунок 3.3), которое несколько сужается в юго-восточном направлении и погружается с 40 до 45 км (Туркин, 2008; Лобанов, 2012). В работе Д.Д. Секериной с соавторами (Секерина и др., 2023) в базальной части земной коры западного фланга Рудного Алтая по данным глубинного сейсмического зондирования (ГСЗ) и результатам плотностного моделирования выделяется высокоскоростная зона (6.88–7.34 м/с), отвечающая, предположительно, слою «корово-мантийной смеси». Установленные глубины и морфология границы раздела консолидированной гранитно-метаморфической коры (граница Конрада) и согласно ориентированная ей граница Мохо свидетельствуют о гребневидном выступе мантии, вызвавшем изменение мощности гранулит-базитового и гранитно-метаморфического «слоев» земной коры, подстилающих РАМП, а также говорит о наличии у него мощной додевонской корово-метаморфической «подушки» (Семиряков, 2023).

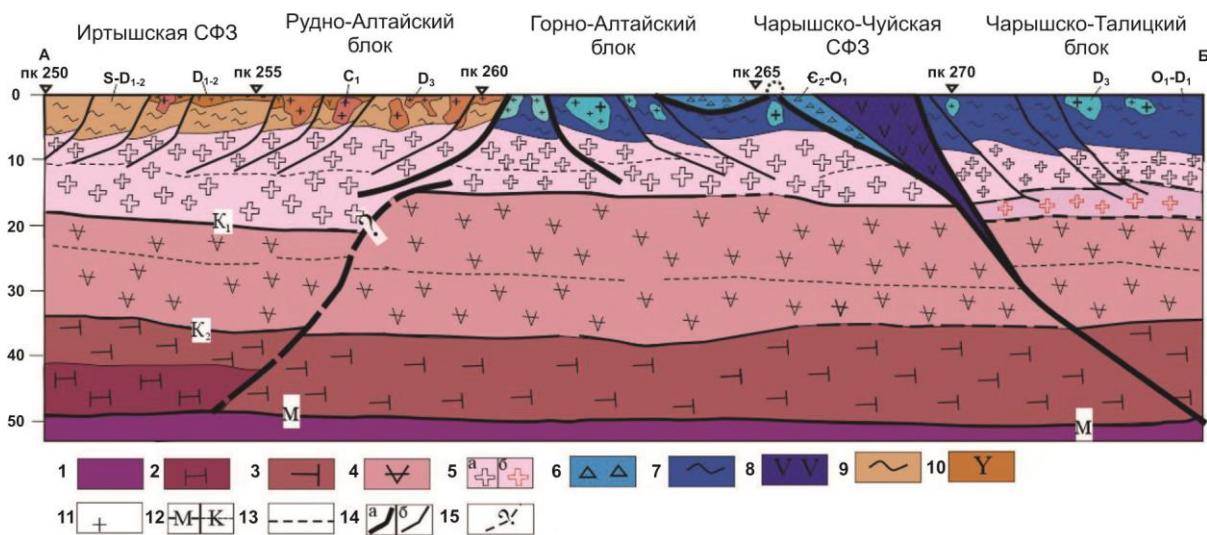


Рисунок 3.3 – Глубинный геологический разрез Горно-Рудноалтайского блока в сечении профиля ГСЗ-МОВЗ «Базальт» (Секерина и др., 2023): 1–10 – структурно-вещественные подразделения: 1 – литосферная мантия, 2 – корово-мантийная зона, 3 – нижняя кора, 4 – средняя кора, 5 – верхняя кора (гранито-гнейсовый слой), в том числе ареал пониженных значений скорости упругих волн (б), 6 – аккреционная призма (флишоидная турбидитовая формации), 7 – терригенно-карбонатные осадки, 8 – океаническая кора (офиолиты), 9 – флиш, 10 – базальт-дацит-риолитовая формация; 11 – габбро-гранодиорит-гранитовая формация; 12–13 – структурно-вещественные границы: 12 – главные границы радиальной расслоенности земной коры (М – граница Мохо, К – подошва верхней коры), 13 – второстепенные границы радиальной расслоенности; 14–15 – разрывные нарушения: 14 – а – главные, б – второстепенные, 15 – разрывные нарушения, выделяемые по косвенным признакам.

Рассматриваемый Змеиногорский рудный район располагается на сочленении Алейского гранитно-метаморфического купола и Змеиногорского прогиба. Алейский гранитно-метаморфический купол сложен корбалихинской метаморфизованной толщей, а также масштабно проявленными магматическими образованиями. Магматиты представлены габброидами и габбро-пироксенитами раннедевонского алейского комплекса (vD<sub>1a</sub>), плутоническими фазами тоналитов, плагиогранитов и гранитов, дайковыми и жильными фазами габбро-долеритов и лейкогранитов змеиногорского комплекса (ργ, γ, lγ, βD<sub>2-3z</sub>). В центральной части свода отмечаются породы гилевского тоналит-плагиогранитного (ργC<sub>1-2g</sub>) и волчихинского габбро-тоналит-гранитного (v, γδ, γ, lγC<sub>2-3v</sub>) комплексов.

Вещественную основу Змеиногорского прогиба, где и локализуются все промышленные рудные объекты (крупные, средние, участки и пункты минерализации), составляют ранне-, средне и верхнедевонские вулканогенные, вулканогенно-осадочные и прибрежно-морские отложения, с несогласием залегающие на корбалихинской зеленосланцевой толще.

В данном разделе приведена стратиграфия Змеиногорского рудного района по данным Государственной геологической карты Масштаб 1:200 000. Лист М-44-ХI (Туркин, 2008), дополненная исследованиями коллектива НИЛ СГиТ НИ ТГУ.

Основание разреза представлено корбалихинской толщой (PZ<sub>1</sub>kr). Данная толща имеет неоднозначную интерпретацию возраста, одни исследователи считают, что возраст ее датируется как S<sub>2</sub>–D<sub>1</sub> (Чекалин, 1985; Гутак, 2004), а другие полагают, что она имеет возраст O–S (Большой Алтай, 1998). Научным коллективом НИЛ структурной геологии и тектоники НИ ТГУ были отобраны и изучены цирконы пород корбалихинской свиты. Результаты датирования (Grinev et al., 2021; Семиряков и др., 2021) датитовых цирконов метаморфизованных пород корбалихинской толщи указывают на два возрастных рубежа их накопления – преобладающий верхний кембрий (~496 млн. лет) и поздний рифей (~805 млн лет). Накопление толщи и метаморфизм происходило синхронно с образованием горноалтайской флишоидной серии и за счет денудации островной дуги андезит-дацит-риодацитового состава (Семиряков, 2023).

К толще отнесена ассоциация неравномерно метаморфизованных в зеленосланцевой фации осадочных образований метапесчаников, метаалевролитов, реже филлитов, углеродисто-глинистых сланцев, а также кварц-серицит-хлоритовых, эпидот-кварцевых, кварц-хлоритовых, кварц-актинолит-хлоритовых, кварц-эпидот-хлоритовых, кварц-карбонатных, глинисто-хлоритовых сланцев. Мощность толщи более 4000 м.

Девонская система, нижний – средний отделы, эмсский – живетский ярусы.

*Мельничная свита* (D<sub>1-2</sub>mn). Свита сложена серыми, зелено-серыми, реже красноцветными полимиктовыми, обычно в разной степени известковистыми алевролитами, глинистыми сланцами, разнозернистыми песчаниками, реже кремнистыми алевролитами, отдельными линзовидными горизонтами органогенных, органогенно-обломочных и глинистых известняков, а вблизи основания – гравелитов и конгломератов, относительно широко развиты вулканические породы, представленные преимущественно вулканокластическими и вулканогенно-осадочными отложениями, в частности туфами кислого состава, туфопесчаниками и туфоалевролитами. Общая мощность мельничной свиты оценивается в 290–1410 м.

Нижняя подсвита (D<sub>1-2</sub>mn<sub>1</sub>) подразделяется на две пачки: нижнюю – существенно крупно-мелкообломочную вулканогенно-осадочную и верхнюю – преимущественно осадочную мелкообломочную. В Змеиногорской и Шипуновской депрессиях нижняя подсвита сложена песчаниками, алевролитами, глинистыми, известково-глинистыми сланцами, конгломератами, туфами, тефроидами кислого и основного состава, туффитами, известняками. Местами в основании залегают базальные конгломераты.

Верхняя подсвита (D<sub>1-2</sub>mn<sub>2</sub>) имеет довольно пестрый латерально невыдержаный вулканогенно-осадочный состав. В целом, в ее разрезе преобладают зеленовато-серые, серые алевролиты, аргиллиты, кремнистые аргиллиты, кварц-полевошпатовые и вулканомиктовые

песчаники, туфопесчаники, нередко присутствуют прослои и пачки мергелей, известняков, туфов, туфлитов, реже лав и лавобрекчий риолитов и риодакитов.

Эффузивно-пирокластические образования с широким развитием пород субвулканической и жерловой фаций большей частью приурочены к низам разреза. Мощность подсвиты от 210 м до 1120 м.

Девонская система, средний отдел, живетский ярус.

*Сосновская свита* ( $D_{2ss}$ ) представлена зеленовато- и буровато-серыми лавами, лавобрекчиями, игнимбритами, туфами, тефроидами риолитов, риодакитов, редко базальтов и андезибазальтов, линзами и прослоями алевролитов, известковистых и кремнистых аргиллитов, туфопесчаников, песчаников. Мощность свиты 711 м.

*Заводская свита* ( $D_{2\check{z}v}$ ) сложена темно-серыми, серыми алевролитами, аргиллитами (участками окремненными), содержит прослои и пачки песчаников, туфопесчаников, тефроидов и туфов риолитов, прослои известняков, туфоконгломератов и гравелитов. Мощность свиты колеблется от 300 м до 1180 м.

Девонская система, средний – верхний отделы, живетский – франский ярусы.

*Каменевская свита* ( $D_{2-3kmt}$ ) на площади Змеиногорского прогиба представлена нижней подсвитой, сложенной темно-зеленовато-серыми, серыми лавами, лавобрекчиями и туфами базальтов, андезибазальтов, андезитов с прослоями обычно известковистых, кремнистых алевролитов, аргиллитов и туфопесчаников; верхняя – зеленовато- и буровато-серыми лавами, лавобрекчиями, тефроидами, туфами риолитов и риодакитов с линзами и прослоями алевролитов, аргиллитов. Мощность свиты составляет от 500 м до 1340 м.

*Шипуновская свита* ( $D_{2-3\check{z}p}$ ) сложена зеленовато-серыми, серыми, темно-серыми аргиллитами, алевролитами, реже аркозовыми, туфогенными и вулканомиктовыми песчаниками, с редкими прослоями туфлитов кислого и смешанного составов, тефроидов, линзами осадочных брекчий и силицилитов, базальтами, андезибазальтами, иногда андезитами и, редко, их туфами. Мощность отложений достигает 1360 м.

Девонская система, верхний отдел, фаменский ярус.

*Пихтовская свита* ( $D_{3ph}$ ) проявлена локально, отмечается преимущественно в Прииртышской подзоне. Свита сложена туфопесчаниками, туфогравелитами, известковистыми песчаниками, туфами основного состава, базальтами, отдельными прослоями алевролитов. Общая мощность не превышает 100–200 м.

На протяжении всего девонского периода на территории Рудного Алтая проявлялся вулканизм с антидромной природой его развития. Многими исследователями отмечалась его миграция во времени и пространстве, а именно с эмсса-эйфеля до живета-франа с северо-запада на юго-восток (Горжевский и др., 1977; Пугачева, 1983; Филатов, Ширай, 1966).

Мощность девона в пределах Змеиногорского рудного района достигает до 3.5–5 км (Чекалин, 1991).

Широким распространением в пределах рудного района характеризуются породы магматических комплексов:

*Алейский габбро-тоналит-плагиогранитовый комплекс (va<sub>1</sub>, рγa<sub>2</sub>, γδ<sub>2</sub> D<sub>1</sub> a).*

Комплекс объединяет одноименный массив и небольшие останцы габброидов среди прорывающих их позднедевонских гранитоидов. В составе комплекса выделяются две фазы внедрения: 1) габбро, габбро-нориты, габбро-пироксениты; 2) плагиограниты, плагиолейкограниты, тоналиты и гранодиориты.

Габброиды первой фазы образуют ряд ксенолитов неправильной формы площадью до 4,8 км<sup>2</sup> среди гранитоидов массива и прорывают метаморфиты корбалихинской толщи

Гранитоиды второй фазы слагают основной объем массива. Среди них преобладают роговообманково-биотитовые плагиолейкограниты, переходящие в натриевые лейкограниты, значительно реже встречаются биотит-роговообманковые плагиограниты, в единичных случаях отмечаются тоналиты и контаминированные кварцевые диориты эндоконтактовой фации.

*Мельнично-сосновский комплекс риолит-риодакитовый (λD<sub>1-2</sub> ms).*

В составе комплекса эфузивно-пирокластические толщи мельничной, сосновской свит и пространственно ассоциирующие с ними субвулканические образования. Первые фазы вулканизма проявились в позднеэмско–раннеэйфельское время (кислые вулканиты мельничной свиты) и имели подчиненное (1:3) распространение по отношению к осадочным породам. В большем объеме кислый вулканизм проявился в раннем живете (соотношение вулканогенных и осадочных пород 10:1), когда действовали крупные вулканы центрального типа и формировались мощные толщи эфузивных и пирокластических пород.

Субвулканические образования представлены плотными светло-серыми, серыми, зеленовато-серыми риолитами и риодакитами, формируют изометричные штокообразные и дайкообразные тела среди стратифицированных отложений.

*Каменевский базальт-дацит-риолитовый комплекс (β, α, λ D<sub>2-3</sub> k).*

Комплекс объединяет эфузивно-пирокластические породы каменевской и шипуновской свит, комагматичные субвулканические и жерловые образования. Субвулканические интрузии сложены риолитами, риодакитами, базальтами, андезитами, редко дацитами. Они характеризуются силлообразной, дайкообразной, изометричной и неправильной штокообразной формой, часто вытянуты в северо-западном направлении согласно с простиранием основных структур и обнаруживают пространственную приуроченность к жерловым фациям палеовулканических сооружений.

Змеиногорский габбро-гранит-лейкогранитовый комплекс ( $\nu\zeta_1, \delta\zeta_1, \gamma\delta\zeta_2, \rho\gamma\zeta_2, \gamma\zeta_3, \rho\gamma\zeta_3, \nu\zeta_4, \beta, \delta\pi, \gamma\pi, \rho\gamma\pi D_{2-3}\zeta$ ).

В составе комплекса выделяется пять фаз внедрения: 1) оливиновые и нормальные габбро, габбро-нориты, диориты, редко перидотиты (9 %); 2) биотит-рогообманковые гранодиориты, тоналиты и плагиомеланограниты (1.5 %); 3) рогообманково-биотитовые плагиограниты, граниты, плагиолейкограниты и лейкограниты (52.5 %); 4) биотитовые лейкограниты (37 %); 5) дайки гранит-порфиров, долеритов (менее 1 %).

Вулканиты девонской базальт-риолитовой формации Рудного Алтая большинством исследователей относятся к известково-щелочной серии (Филатов, Ширай, 1975; Ротараши и др., 1982; Авдонин, 1987; Филатов, 1999; Гаськов и др., 1999; и многие другие). На ранних стадиях вулканизм носил субщелочной и щелочной характер, и его эволюция протекала в направлении к толеитовому типу, что проявлено в химизме как кислых, так и основных вулканитов (Промыслова, 2005).

Возрастные рубежи проявления магматизма в пределах Рудноалтайского мегапрогиба также вызывают многолетний интерес со стороны исследователей.

Так, например, возраст алейского комплекса по геологическим наблюдениям определен как  $D_1$  (Куйбida, 2009), в работе М.С. Козлова датировки по цирконам пород алейского комплекса соответствуют  $389 \pm 7$  млн. лет (Козлов и др., 1991). Также по U-Pb методу датировка в  $379 \pm 7$  млн. лет приводится в работе А.Г. Владимирова с соавторами (Владимиров и др., 2001). Современные исследования пород комплекса приведены в работе А.С. Семирякова с соавторами, где по данным U-Pb метода (LA-ICP-MS) габброиды алейского комплекса имеют возраст  $402 \pm 10$  млн. лет. (Семиряков и др., 2023). Возрастные рубежи формирования плагиогранитов рассматриваемого комплекса, по данным U-Pb, а также SHRIMP II приводятся в работах М.Л. Куйбиды соответствующие  $387 \pm 4$  и  $395 \pm 3$  млн. лет. (Куйбida и др., 2015).

Возрастные характеристики пород змеиногорского комплекса в работе А.Г. Владимирова с соавторами (по данным U-Pb) относятся к  $381 \pm 5$  млн. лет (Владимиров и др., 1997), датируются  $384-362$  млн. в работе (Куйбida, 2009). Данные, полученные с помощью U-Pb метода (LA-ICP-MS) по плагиогранитам и жильным лейкогранитам –  $384 \pm 7$  и  $371 \pm 11$  млн. лет соответственно, приводятся в работе А.С. Семирякова (Семиряков, 2023).

Также, весьма дискуссионным вопросом является определение геодинамической обстановки формирования Рудноалтайского региона. Исследователями неоднократно предпринимались попытки реконструкции геодинамической обстановки.

В настоящий момент существует несколько точек зрения на условия геодинамического развития Рудного Алтая. Первая – Рудноалтайский регион рассматривается как девонская островодужная система, сформировавшаяся в латеральном ряду структур континентальной

окраины Иртыш-Зайсанского палеоокеана (Кузебный, 1975; Яковлев и др., 1977; Ротараши и др., 1982; Зоненшайн и др., 1990; Попов и др., 1995; Берзин, Кунгурцев, 1996; Гаськов, 2015; Серавкин, Косарев, 2019).

Вторая точка зрения сводится к рассмотрению территории Рудного Алтая, как активной континентальной окраины андского типа, которая в конце франа-, в фамене сменилась обстановкой трансформного скольжения литосферных плит сопровождавшегося гранитоидным магматизмом (Владимиров и др., 2013; Крук и др., 2014; Дьячков, 2021) и проявлении косой субдукции (Kuibida et al., 2024).

Также существуют представления о рифтогенно-континентальной модели образования региона (Козлов, 1995; Даукаев, Ужкенов, Любецкий и др., 2002; Промыслова, 2005; Кудрявцева, Кузнецова, Серавина, 2019, 2022); активизированной в девоне континентальной окраине (Туркин, Федак, 2008; 2009; 2012); окраинном вулкано-плутоническом поясе (Гусев, Коробейников, 2011); пассивной окраине (Елкин, Сенников, Буслов, 1994).

В соответствии с геохимическими исследованиями вулканитов раннего и среднего девона, проведенными научной группой НИЛ структурной геологии и тектоники ГГФ НИ ТГУ, геодинамическая природа формирования магматитов Змеиногорского прогиба и Алейского ГМК соответствует плюм-рифтогенным условиям образования (Гринев, 2022; Семиряков, 2023).

По металлогении Рудного Алтая накоплен значительный объем материалов (Рисунок 3.4). В последних по времени обобщающих публикациях охарактеризована центральная часть Рудного Алтая с колчеданно-полиметаллическим оруденением (Попов и др., 1995; Беспаев и др., 1997; Щерба и др., 2000; Викентьев, 2004; Лобанов, 2012; Дьячков и др., 2021), его северо-западная часть с барит-полиметаллическим (Гаськов, 2002, 2015), а также колчеданные месторождения в китайской части Алтая (Wang D., 2003; Wang J. et al., 2003).

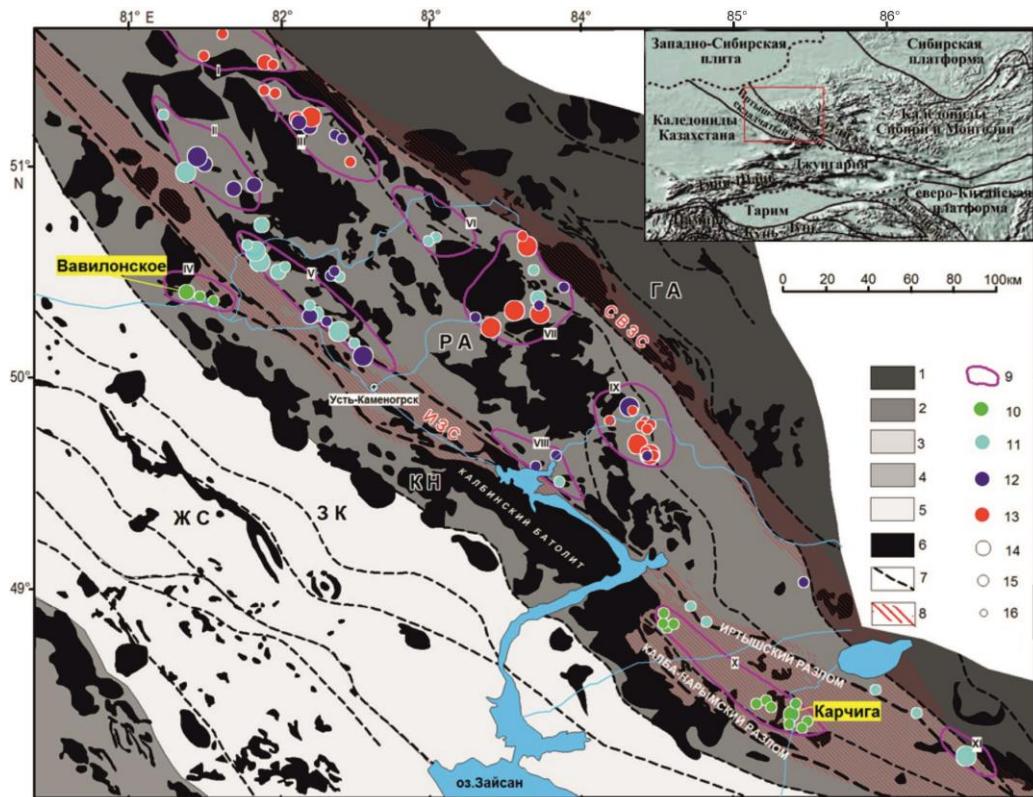


Рисунок 3.4 – Структурно-металлогеническая схема Рудного Алтая и сопредельных территорий и положение основных колчеданных объектов (Лобанов, 2012): 1 – Горноалтайская металлогеническая провинция (ГА); 2 – Рудноалтайский пояс (РА); 3 – Калба-Нарымский пояс (КН); 4 – Западно-Калбинский пояс (ЗК); 5 – Жарма-Саурский пояс (ЖС); 6 – интрузии различного возраста, без расчленения; 7 – основные структурообразующие разломы; 8 – Иртышская (ИЗС) и Северо-Восточная (СВ3С) зоны смятия; 9 – границы рудных районов (I – Рубцовский, II – Золотушинский, III – Змеиногорский, IV – Вавилонский, V – Прииртышский, VI – Снегиринский, VII – Лениногорский, VIII – Бухтарминский, IX – Зыряновский, X – Курчум-Кальдиринский, XI – Ашалинский); типы колчеданных месторождений: 10 – медноколчеданные; 11 – цинк-медноколчеданные; 12 – колчеданно-меднopolиметаллические, 13 – колчеданно-полиметаллические; размер месторождения: 14 – крупное, 15 – среднее, 16 – мелкое или рудопроявление.

Самым главным типом полезных ископаемых в Змеиногорском рудном районе является группа полиметаллических полезных ископаемых, которая характеризуется наиболее широким диапазоном минеральных видов, множеством объектов разного размера – от крупных месторождений до пунктов минерализации, большим количеством запасов руд и металлов промышленных категорий и высоким экономическим потенциалом. Наиболее ценное полезное ископаемое территории – это цветные металлы: медь, свинец и цинк. Попутными ценными компонентами являются золото и серебро, в меньшей степени кадмий, висмут, мышьяк, сурьма, барий, марганец и в некоторых случаях индий (Гаськов и др., 1988; 2014).

Антидромная природа развития магматизма обусловила специфическую металлогенацию региона, выразившуюся в смене барит-полиметаллических и полиметаллических месторождений

на эмсско-эйфельском этапе, колчеданно-полиметаллическими на живетско-раннефранском этапе и затем колчеданными на позднефранско-раннефаменском этапе (Викентьев, 2004).

В распределении колчеданных месторождений Рудного Алтая существует линейная зональность, отмечаемая многими исследователями (Иванкин и др., 1961; Колчеданные..., 1983; Кузебый и др., 1991; Попов и др., 1995; Беспаев и др., 1997; Металлогения..., 1999; Щерба и др., 2000; Авдонин и др., 2010). Она связана с глубинным строением этого региона и заключается в закономерном увеличении в юго-восточном направлении доли медной составляющей в рудном потенциале колчеданных месторождений, при этом крайними членами этого ряда являются медно-колчеданные месторождения (Лобанов, 2012). Эти объекты локализованы в относительно узкой полосе, ограничивающей с юго-запада Рудноалтайский пояс и отвечающей в региональном плане Иртышской Зоне смятия.

Ведущая роль в размещении рудных объектов принадлежит локальным вулканическим структурам, в число которых входят: вулканотектонические депрессии и поднятия, кальдерообразные депрессии, стратовулканы, экструзивно-лавовые купола, жерловины и структуры субвулканических зон (Палесико, 1984).

В российской части Рудноалтайского мегапрогиба выделяется три крупных рудных района – Змеиногорский, Золотушинский и Рубцовский, где рудоносными являются два стратиграфических уровня (Рисунок 3.5): 1 – эмс-эйфель-нижнеживетский ( $D_{1-2e-g_1}$ ), с подуровнями: эмс-эйфельским ( $D_{1-2e-ef}$ ), эйфельско-нижнеживетским ( $D_{2ef-g_1}$ ) и нижнеживетским ( $D_{2g_2^1}$ ); 2 – верхнеживетский – нижнефранский ( $D_{2g_2-D_3f_1}$ ) с верхнеживетским подуровнем ( $D_{2g_2^2}$ ). Практически все известное оруденение в той или иной степени подчиняется определенным закономерностям размещения, которые носят региональный, локальный и местный характер (Чекалин, 1991).

Промышленное оруденение локализуется преимущественно на двух основных стратиграфических подуровнях: эмс-эйфельском (Змеиногорское, Зареченское, Среднее, Семёновское месторождения) и позднеживетско-раннефранском (Корбалихинское, Лазурское, Пихтовское, Маслёнское месторождения) при преимущественной концентрации на верхнем уровне (62%) всех разведанных балансовых запасов руды и (70%) суммы металлов.

В Змеиногорском рудном районе выделяется два линейных рудных узла: Майско-Змеиногорско-Семёновский и Корбалихинско-Лазурский. Первый из них включает в себя Змеиногорско-Зареченское, Гольцовское и Семёновское рудные поля; второй – Корбалихинское, Черепановское и Лазурское. Всего в отмеченных рудных узлах находится 2 крупных, 3 средних, 7 мелких месторождений, многочисленные проявления, и пункты минерализации.

Большинство рудопроявлений и все промышленные месторождения Рудного Алтая принадлежат к колчеданно-полиметаллической рудной формации вулканогенно-гидротермального, в том числе вулканогенно-гидротермально-осадочного типов, являющихся продуктами девонского вулканизма (Ковалёв, 1993, Ручкин, 2002, Филатов, 1986), отвечающих важнейшему в регионе медно-свинцово-цинковому колчеданному геолого-промышленному типу. По минеральному составу и содержанию в них полезных компонентов среди месторождений меди, свинца и цинка рассматриваемого типа выделяются субформации: колчеданно-полиметаллическая (Корбалихинское, Лазурское месторождения), золото-серебро-барит-полиметаллическая (Змеиногорское, Зареченское Петровское, Карамышевское II месторождения), собственно-полиметаллическая (Среднее, Семёновское месторождения), медно-колчеданная (Маслёнское месторождение). По запасам полиметаллических руд и основных компонентов (Cu, Pb, Zn) ведущими здесь являются объекты колчеданно-полиметаллической субформации, а по минеральному разнообразию и содержанию благородных металлов (золота и серебра) – барит-полиметаллическая субформация (Бестемьянова, Гринев, 2017).

С месторождениями золото-серебро барит-полиметаллической субформации неразрывно связаны и промышленные запасы благородных металлов – золота и серебра. Золото присутствует в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах, входит в состав электрума, реже встречается «свободное». На территории района известно одно мелкое месторождение серебра кварцево-жильной формации (Черепановское) с медью, свинцом, цинком и золотом. Из других металлических полезных ископаемых на площади района встречаются единичные проявления никеля, кобальта, железа.

Помимо металлических полезных ископаемых промышленный интерес представляет барит в комплексных полиметаллических месторождениях. Змеиногорская группа объединяет барит-полиметаллические месторождения, образующие линейную зону, близкую к субширотному простирианию, протяженностью около 10 км. Сплошные баритовые руды не требуют переработки и могут использоваться промышленностью в кусковом виде. Остальные сорта руд нуждаются в обогащении.

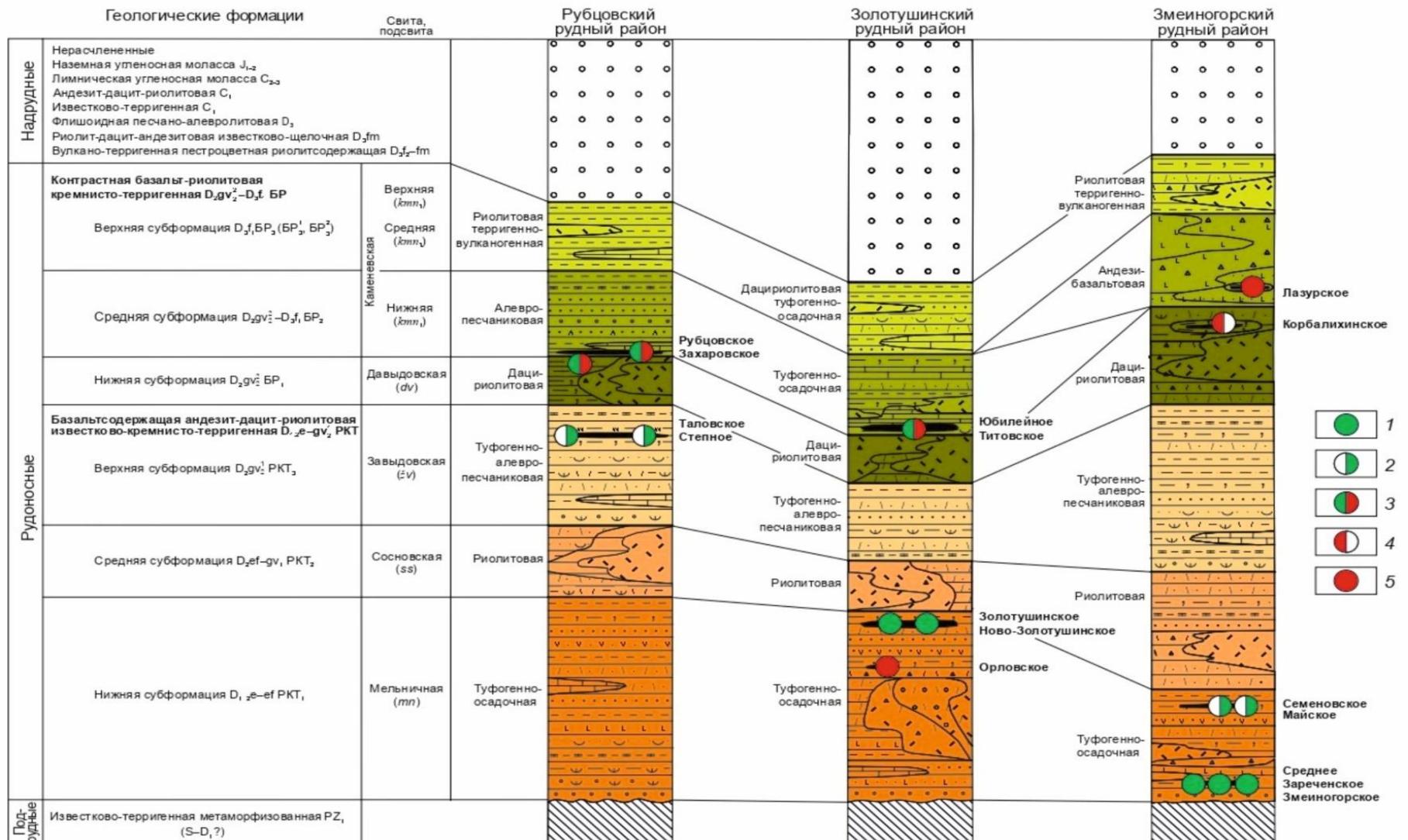


Рисунок 3.5 – Основные стратиграфические уровни локализации оруденения в пределах РАМП. Геологические формации: 1 – надрудная (без расчленения),  $D_3$ fm– $C_1$ ; рудовмещающие: базальт-риолитовая кремнисто-терригенная с субформациями (2 – верхней,  $D_3$ f<sub>1</sub>, 3 – средней,  $D_2$ gv<sub>2</sub>–  $D_3$ f<sub>1</sub>, 4 – нижней,  $D_2$ gv<sub>2</sub><sup>2</sup>), базальтсодержащая андезит-дацит-риолитовая известково-кремнисто-терригенная с субформациями (5 – верхней,  $D_2$ gv<sub>1</sub><sup>2</sup>, 6 – средней,  $D_2$ ef–gv<sub>1</sub>, 7 – нижней,  $D_1$ – $D_2$ e–ef); 8 – габбро-диабазовая ( $D_3$ ); 9 – риолит-дацитовая субвулканическая ( $D_3$ ); 10 – подрудная известково-терригенная метаморфизованная (S– $D_1$ ); 11 – габбро-диорит-плагиогранит-гранитовая ( $D_3$ – $C_1$ ); 12 – границы рудных районов, 13 – границы рудных полей; 14 – месторождения: а – медно-свинцово-цинково-колчеданные, б – свинцово-цинково-колчеданосодержащие, в – рудопроявления (Кузнецов и др., 2019).

## 3.2 Геолого-структурная характеристика месторождений

Змеиногорское, Зареченское и Стрижковское месторождения образуют полосу северо-западного простирания (близкую к субширотной), объединяющую ряд месторождений и рудопроявлений в Змеиногорско-Зареченское рудное поле (Рисунок 3.6), которое в свою очередь является частью Змеиногорского рудного района, и находится в северо-западной части Рудноалтайского мегапрогона.

Рассматриваемая территория характеризуется очень сложным складчато-блоковым строением, обусловленным проявлением разнорядковой и разнонаправленной пликативной и дизъюнктивной тектоники, большим количеством рудных объектов и принадлежностью их к разным субформациям (колчеданно-полиметаллической и барит-полиметаллической), имеющим самостоятельное промышленное значение. Руды барит-полиметаллической субформации сосредоточены в крупном по запасам Змеиногорском, среднем – Зареченском, и мелком – Стрижковском. Змеиногорское месторождение считается отработанным, Зареченское месторождение отрабатывается в настоящий момент ОАО «Сибирь-полиметаллы», входящим в состав УГМК холдинга, Стрижковское месторождение законсервировано.

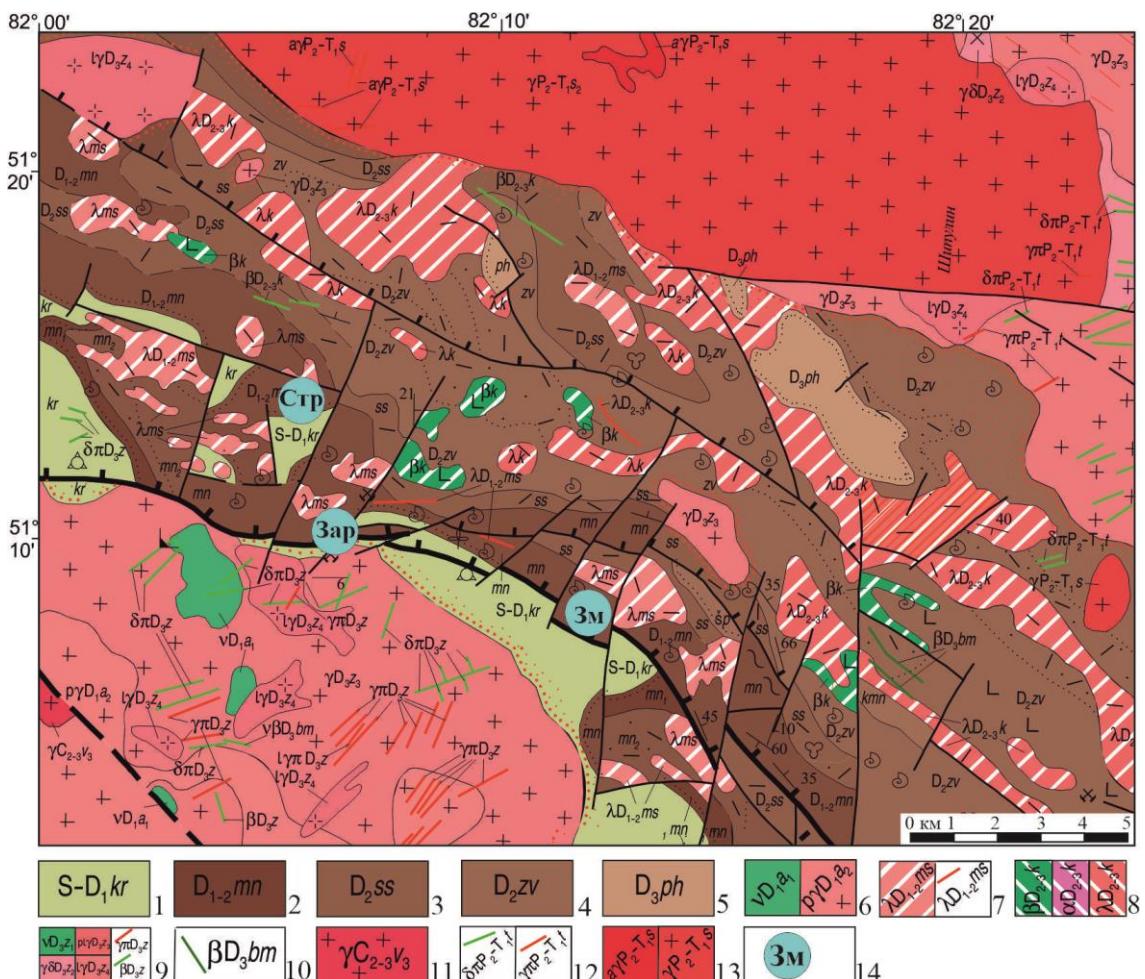


Рисунок 3.6 – Геологическая карта-схема Змеиногорского прогиба (составлена на основе государственной геологической карты 1:200 000 масштаба листа М-44-ХI (Государственная..., 2008)): 1-5 – стратифицируемые образования: 1 – корбалихинская толща, 2 – мельничная свита, 3 – сосновская свита, 4 – заводская свита, 5 – пихтовская свита; 6-13 – магматические образования: 6 – алейский комплекс габбро-тоналит-плагиогранитовый, 7 – мельнично-сосновский комплекс риолит-риодацитовый, 8 – каменевский комплекс базальт-дацит-риолитовый, 9 – змеиногорский комплекс габбро-гранит-лейкогранитовый, 10 – белорецко-маркальский комплекс габбродолеритовый, 11 – волчихинский комплекс габбро-тоналит-гранитовый, 12 – терехтинский комплекс габбро-долерит-гранитовый, 13 – синюшинский комплекс гранодиорит-гранит-лейкогранитовый; 14 – барит-полиметаллические месторождения: Зм – Змеиногорское, Зар – Зареченское, Стр – Стрижковское.

Значительная роль в геологическом строении изученных месторождений, в первую очередь, как рудоподводящих структур, отводится разломным структурам и узлам их пересечения. Основными крупными разломами являются – Главный, Центральный, Придорожный и Долинный, к ним также приурочены кислые вулканиты, которым свойственны аномальные структуры геохимических полей, с повышенными концентрациями Ti, V, Mn, Mo и Sn (Ворошилов, 2014). Система разломов характеризуется ортогональным типом. Наиболее масштабные из них имеют субширотное простиранье, субсогласное с простирание Змеиногорского прогиба, а пересекающие их – меридиональное. В пределах месторождений разломы сопровождаются зонами кливажа, густо дезинтегрирующими вмещающие толщи.

### ***3.2.1 Змеиногорское месторождение***

В структурном отношении месторождение расположено на северо-восточном крыле Змеиногорской брахисинклинали, локализуется в прибортовой части кальдеры проседания (Рисунок 3.7), что было установлено при полевых исследованиях научной группой НИЛ структурной геологии и тектоники ГГФ ТГУ при участии автора в 2017 году. Время заложения и отмирания вулканической постройки предполагается концом лохковского и пражского веков (Бестемьянова, Гринев, 2013; Гринев и др., 2021, 2022). В ядерной части кальдеры присутствуют риолиты, по периферии самой структуры, а именно на бортах отмечена тонкозернистая тефра кислого состава.

Моноклинальная структура месторождения осложнена системой мелких складок и куполов более высоких порядков (Чекалин, 1996). Кроме пликативных структур, в пределах месторождения получили широкое развитие разрывные нарушения – главным образом поперечные – типа взбросо-сдвигов, реже продольные сбросовые.

Наиболее значительным дизъюнктивным нарушением первого типа является дизъюнктив, ограничивающий с запада рудное тело Большого разноса. Это нарушение, именуемое «главный западный дизъюнктив» или «основной дизъюнктив» является наиболее изученным. Простирание его северо-восточное (от 7 до 18°), падение северо-западное под углом 80 – 85°. Кроме «основного» дизъюнктива, к поперечным же нарушениям северо-восточного простирания относятся второй и третий западные дизъюнктивы. Второй западный дизъюнктив расположен западнее «основного» на расстоянии 15 – 200 м, ориентирован в северо-восточном направлении и составляет острый угол с первым.

Руды на Змеиногорском месторождении сгруппированы в условно выделенные три рудные зоны, расположенные в породах мельничной свиты, главным образом в ее низах, структурно они тесно связаны с развитой зоной микрокварцитов, выполняющих ядерную часть брахиантиклинали.

Первая рудная зона расположена в нижней части мельничной подсвиты, и на месторождении известна давно. Эта зона представлена двумя рудными залежами. Одна из них, основная, получившая наименование «Зоны Большого разноса», размещается в западной части месторождения, а вторая, именуемая «Комисской», к юго-востоку от основной. Обе залежи вытянуты в северо-западном направлении согласно с простиранием вмещающих пород и имеют схожее геологическое строение, но по размерам залежь Большого разноса в несколько раз больше залежи Комисской.

Внутреннее строение рудных зон сложное и определяется проявлением сети трещин, послойными срывами и отслоениями, что создавало благоприятные условия для циркуляции гидротермальных растворов и привело в дальнейшем к образованию руд и изменению вмещающих их пород.

Форма рудной залежи Большого разноса линзообразная, с утолщенной верхней частью и выклинивающейся нижней. С запада эта залежь ограничена основным дизъюнктивом.

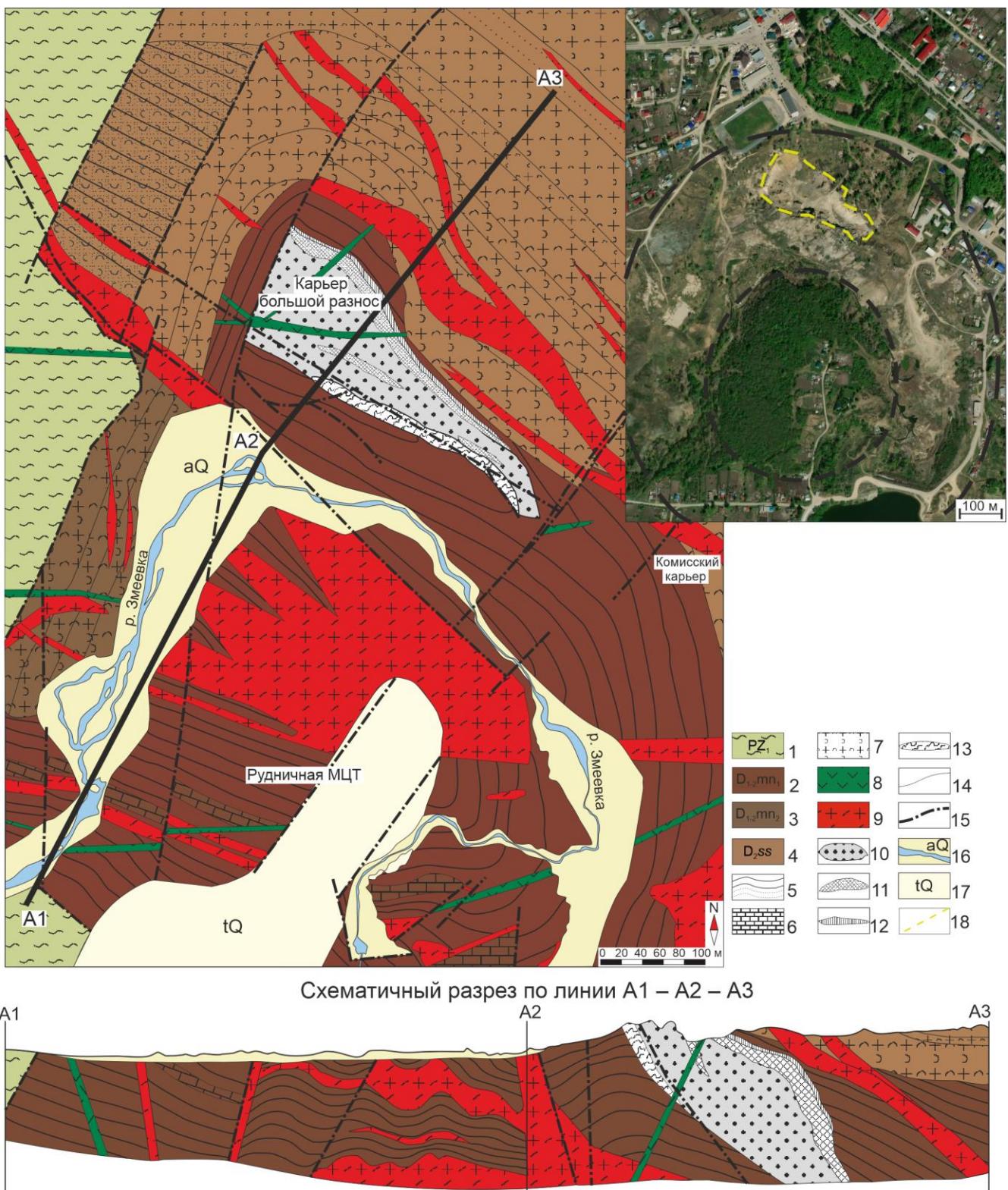


Рисунок 3.7 – Схема строения Змеиногорского барит-полиметаллического месторождения составлена (Выюнов, Стаковиц, 1949) с изменениями и дополнениями (Гринев и др., 2021, 2022): 1 – породы корбалихинской толщи (PZ<sub>1</sub>); 2 – отложения нижнемельничной подсвиты (D<sub>1-2mn</sub>); 3 – отложения верхнемельничной подсвиты (D<sub>1-2mn</sub>); 4 – отложения сосновской свиты (D<sub>2ss</sub>); 5–7 – литологический состав отложений: 5 – глинисто-терригенная пачка, 6 – терригенно-карбонатная пачка, 7 – туфы, туффиты, туфопесчаники кислого состава; 8 – штоки и дайки долеритов (D<sub>2ef</sub>); 9 – нерасчлененные риолиты и риодиадиты; 10 – вторичные микрокварциты; 11 – золото-серебро-барит-полиметаллические руды; 12 – баритовые руды; 13 – барит-кварцитовые брекчии; 14 –

геологические границы; 15 – разрывные нарушения; 16 – современные аллювиальные отложения р. Змеека; 17 – техногенные отвалы. На врезке космоснимок местности (с сервера Mapbox) с границами внутренней кальдерной и средней кольцевой зон Рудничной морфоструктуры центрального типа (Гринев и др., 2017); 18 – карьер залежи Большого разноса.

Тело богатых полиметаллических руд Большого разноса отработано в XIX столетии. Форма его представляется в виде неправильной жилообразной залежи с частыми раздувами и пережимами мощностью (от 8 до 60 м), с непостоянными углами падения, простирающегося практически согласно с простирианием вмещающих пород ( $290 - 295^\circ$ ). Рудное тело контролируется поверхностью продольного разрывного нарушения, заложенного, очевидно, как межпластовое и развивающегося в дальнейшем независимо от элементов структур вмещающих пород, переходя в секущее по восстанию и отчасти по простирианию. Жилки в различных направлениях секут вмещающие породы, что создает подобие штокверкового типа оруденения. Отмечается преобладающее северо-восточное простиранье жилок. Мощность рудных жилок колеблется от 1 – 2 до 5 – 7 см, иногда до 20 см.

Комисская залежь имеет аналогичную форму, ее длина 120 м, выклинивается на глубине 40 – 50 м. Богатые руды залежи давно отработаны, а оставшиеся «роговики» имеют низкое содержание сульфидов.

Вторая рудная зона расположена стратиграфически ниже первой в приконтактовой части верхне- и нижнемельничной подсвит.

На дневной поверхности эта рудная зона не вскрывается. Скважинами она прослежена по простирианию на 1500 м. Внутреннее строение зоны аналогично первой (те же трещины, послойные срывы и отслоения, контролирующие рудоотложения). Рудные тела линзообразной формы, крайне невыдержаны по простирианию и резко выклиниваются по падению. Простиранье рудных тел согласное с простирианием вмещающих пород, падение крутое северо-восточное. Видимая мощность рудных тел по скважинам от сантиметров до 6 м, а суммарная мощность достигает 11 м. В пределах второй рудной зоны насчитывается большое количество рудных тел. Размеры их незначительные – большинство подсечено одной скважиной, при этом рудные тела разобщены.

Третья рудная зона залегает в пределах туфогенно-осадочного горизонта нижнемельничной подсвиты. Насыщенность рудной зоны рудными телами неравномерная. В ней выделяются два наиболее обогащенных участка. В одном из них руды приурочены к губообломочным туфам кислого состава, туфобрекчиям и брекчиям верхней части горизонта, в другом – к известнякам и туфам, залегающим стратиграфически ниже.

По данным О.В. Мурзина по состоянию на 2012 год балансовые запасы цветных и благородных металлов по Змеиногорскому месторождению (не отработанные рудные тела, находящиеся на глубине залежи Большого разноса/Комисской) составляют: медь – 9.4/2.4 тыс. тонн, свинец – 51.2/15.3 тыс. тонн, цинк – 77.5/25.4 тыс. тонн, серебро – 146.2/76.7 тонн, золото – 8296/1679 кг) (Мурзин, Мурзина, 2015).

### ***3.2.2 Зареченское месторождение***

В структурном отношении Зареченское месторождение представляет собой ограниченную продольными разломами грабен-синклинальную структуру, для которой характерно крутое, почти вертикальное падение выполняющих ее пород (Рисунок 3.8). С крупными разрывными и складчатыми дислокациями связано формирование дополнительных складок, многочисленных мелких разрывных нарушений, внутрипластовых зон дробления и тонкой трещиноватости, межпластовых и внутрипластовых зон срыва, рассланцевания и отслаивания (рудолокализующие структуры).

Основной складчатой структурой месторождения является Южная грабен-синклиналь – узкая, глубокая структура, вытянутая в широтном направлении. Ширина ее 150–200 м. в западной части месторождения за счет сдвоения разреза по Зареченскому разлому она увеличивается до 300 м глубина структуры не установлена, по данным бурения, проводившегося в начале 90-х гг превышает 750 м. Южный борт складки представлен нормальным стратиграфическим контактом раннего девона с нижним палеозоем, с севера ограничивается Долинным и Центральным разломами.

Выполняющие синклиналь породы мельничной свиты имеют субширотное простижение и крутое северное почти вертикальное падение. На отдельных участках простижение пород несколько отклоняется от общего субширотного направления на северо-восток или на юго-восток, а потом вновь приобретает субширотное направление, изменения простириания слоев определяются частыми волнообразными изгибами структур в плане, с образованием мелкой дополнительной складчатости. Наблюдаются также отклонения в направлении падения пород. Так, на отдельных участках породы имеют опрокинутое залегание с падением на юг, которое сохраняется иногда и на более глубоких горизонтах. Но с глубиной породы приобретают вертикальное и крутое северное падение. На севере Южная грабен-синклиналь через Долинный и Центральный разломы граничит с Центральной антиклиналью, сложенной осадочно-метаморфическими сланцами нижнего палеозоя.

Руды месторождения образуют серию сближенных в пространстве рудных тел, расположенных одно на продолжении другого, иногда кулисообразно заходящих друг за друга, имеющих почти согласное с вмещающими породами залегание. При этом рудные тела Нежданное и Мартовское характеризуются как рудные столбы, а Идейное как лентовидная залежь (Венцловайте, Шатагин, 1969).

Простирание субширотное, восток-северо-восточное, на отдельных участках юго-восточное и северо-восточное. Падение близкое к вертикальному, на участках нормального залегания вмещающих пород крутое северное, на участках опрокинутого залегания – крутое южное с колебаниями углов падения от 60 до 90°.

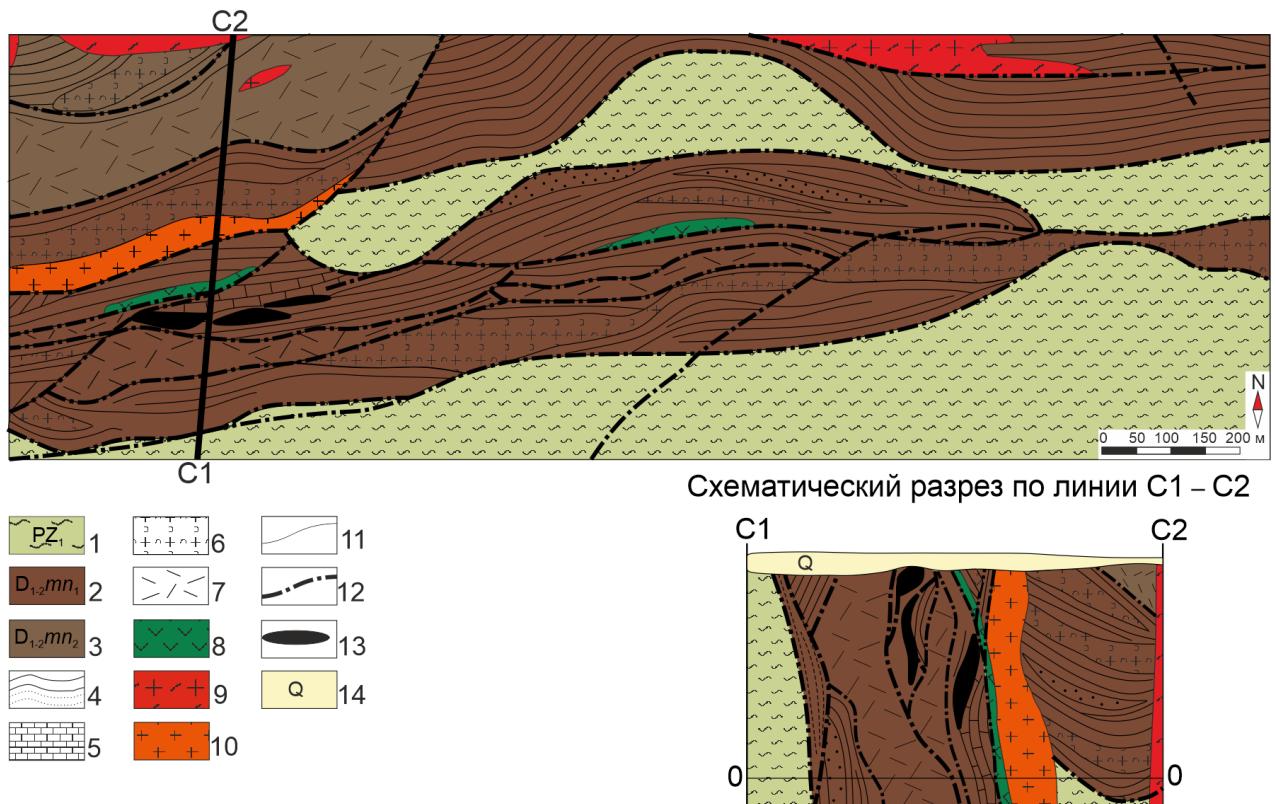


Рисунок 3.8 – Схема строения Зареченского барит-полиметаллического месторождения на основе (Чекалин и др., 1988) с изменениями и дополнениями автора: 1 – метапесчаники и кварц-хлорит-серицитовые сланцы корбалихинской толщи (PZ<sub>1</sub>); 2 – отложения нижнемельничной подсвиты (D<sub>1-2</sub>mn<sub>1</sub>); 3 – отложения верхнемельничной подсвиты (D<sub>1-2</sub>mn<sub>2</sub>); 4–8 – литологическая характеристика пород: 4 – глинисто-терригенная пачка, 5 – терригенно-карбонатная пачка, 6 – туфы кислого состава, 7 – лавы преимущественно кислого состава; 8 – габбро, долериты и базальт-порфиры; 9 – дациты, риолиты и их порфиры; 10 – гранит-порфиры, плагиогранит-порфиры, диорит-порфиры; 11 – геологические границы; 12 – разрывные нарушения; 13 – рудные тела, нерасчлененные по составу; 14 – четвертичные отложения.

Как в направлении простирания, так и в направлении падения отмечаются волнистые изгибы рудных тел, отвечающие мелким складкам, осложняющим основную рудоносную структуру. Для наиболее крупных рудных тел месторождения характерна

короткая протяженность по простиранию и значительная вытянутость по падению, что определяет их столбообразный характер. Большинство же рудных тел месторождения имеют форму линз. Мощность рудных тел варьирует от 0.5 до 24 м. наиболее крупными являются линзы Первенец, Нежданная, Удачная, Мартовская, Идейная, рудные тела: 6, 7, 17, 18, 19, 30, 32, 34, 35.

На месторождении насчитывается до 40 кругопадающих даек габбро и габбродолеритов, имеющих субширотное простирание и мощность от 0.5 до 2 и даже до 5 метров (Дмитриев, 1964). Они встречаются в одиночку или же сериями и пересекают все палеозойские отложения. При этом исследователями данные образования считаются дорудными, как на Зареченском, Змеиногрском так и Стрижковском месторождениях (Шатагин, 1968; Горжевский, 1970). Также, вероятнее всего дорудными на месторождении являются и суббулканиты кислого состава, поскольку автором были выявлены случаи развития рудной минерализации по данным образованиям.

На Зареченском месторождении интенсивно развиты ореолы Ва, As, Ag. При этом Ва распространен на всем интервале оруденения, а As и Ag тяготеют к выклинивающейся части рудных тел. В целом по разрезу относительная роль Ва в составе оруденения увеличивается, а Pb, Zn, Cu уменьшается (Ворошилов, Понитевский, 2001).

### ***3.2.3 Стрижковское месторождение***

Стрижковское месторождение приурочено к брахиантиклинали IV порядка, расположенной на северо-западе оконченности Центрального брахиантиклинала (структура III порядка). Брахисинклиналь Стрижковского месторождения представляет собой замкнутую чашеобразную изометричной формы складку, симметричную в продольном северо-восточном направлении и несколько ассиметричную в поперечном северо-западном профиле (Рисунок 3.9). Углы падения девонской толщи, слагающей складку, в северной, восточной и западной частях месторождения колеблются от 0 до 35°, составляя обычно 10 – 20°. Южное крыло складки более крутое и в районе законсервированного ствола шахты имеет углы падения порядка 55 – 60°.

На геологической карте Стрижковского месторождения отчетливо видна его приуроченность к своеобразному тектоническому клину, образованному сопряжением двух довольно крупных разломов – Северо-Западного и Восточного, из которых первый, по всей вероятности, является наиболее молодым. Место сочленения обоих разломов создает значительную рудную ловушку, в которой и получили свое оформление в виде отдельных рудных тел и зон рудоносные гидротермальные растворы, двигавшиеся с юга на север от основной рудоподводящей широтной зоны смятия, ограничивающей

Змеиногорско-Зареченское рудное поле с юга. С этой зоной Стрижковское месторождение связано серией кулисно расположенных субмеридиональных разломов, в отдельных участках которых (Центральный участок, группа Веселковско-Барабанчиковских приисков) наблюдается полиметаллическое оруденение. По данным В.П. Дмитриева (Дмитриев, 1957) на Стрижковском месторождении установлена весьма сложная внутренняя структура, обусловленная сочетанием многочисленных более мелких разрывных нарушений. Именно эти структуры, а не элементы напластования пологоскладчатого девона, являются определяющими в размещении отдельных рудных тел и зон.

Контроль оруденения сложной системой тектонических нарушений определяет разнообразную морфологию рудных тел и сложную их внутреннюю структуру. В первом приближении все рудные тела месторождения подразделяются на 2 группы:

- 1) Рудные тела в зонах дробления, сопровождающие наиболее крупные разломы;
- 2) Штокверковые рудные зоны прожилкового типа в системах мелких, сопряженных трещин, не сопровождающихся сколько-нибудь существенными перемещениями.

Руды первого типа наблюдаются вдоль наиболее крупных тектонических зон (Восточный разлом и наиболее крупные из омоложенных тельбесских разломов), сопровождающихся зонами дробления, рассланцевания и интенсивной хлоритизации. Обычно рудные тела данной группы фиксируются в тектонических брекчиях на контакте двух различных пород (аргиллитов и туфов) реже в однородных породах – аргиллитах, алевролитах, метаморфических сланцах, реже туфах. Это наиболее мощные рудные зоны, характеризующиеся весьма сложным строением, невыдержанной мощностью и зачастую неровными заливообразными контактами. В одних случаях это довольно мощные тела жильного типа, почти чисто сульфидного состава, иногда разветвляющиеся с образованием серии апофиз, в других – минерализованные зоны тектонических брекчий, в общей хлоритизированной массе которых сульфиды обособляются то в виде линз, вытянутых вдоль контактов, то в виде сложного сочетания полос, линз, жил, прожилков, гнезд.

Реже встречаются типичные рудные брекчии, в которых кварц-сульфидный материал слагает частично цемент между мелкими остроугольными обломками пород, иногда рассекая и обломки.

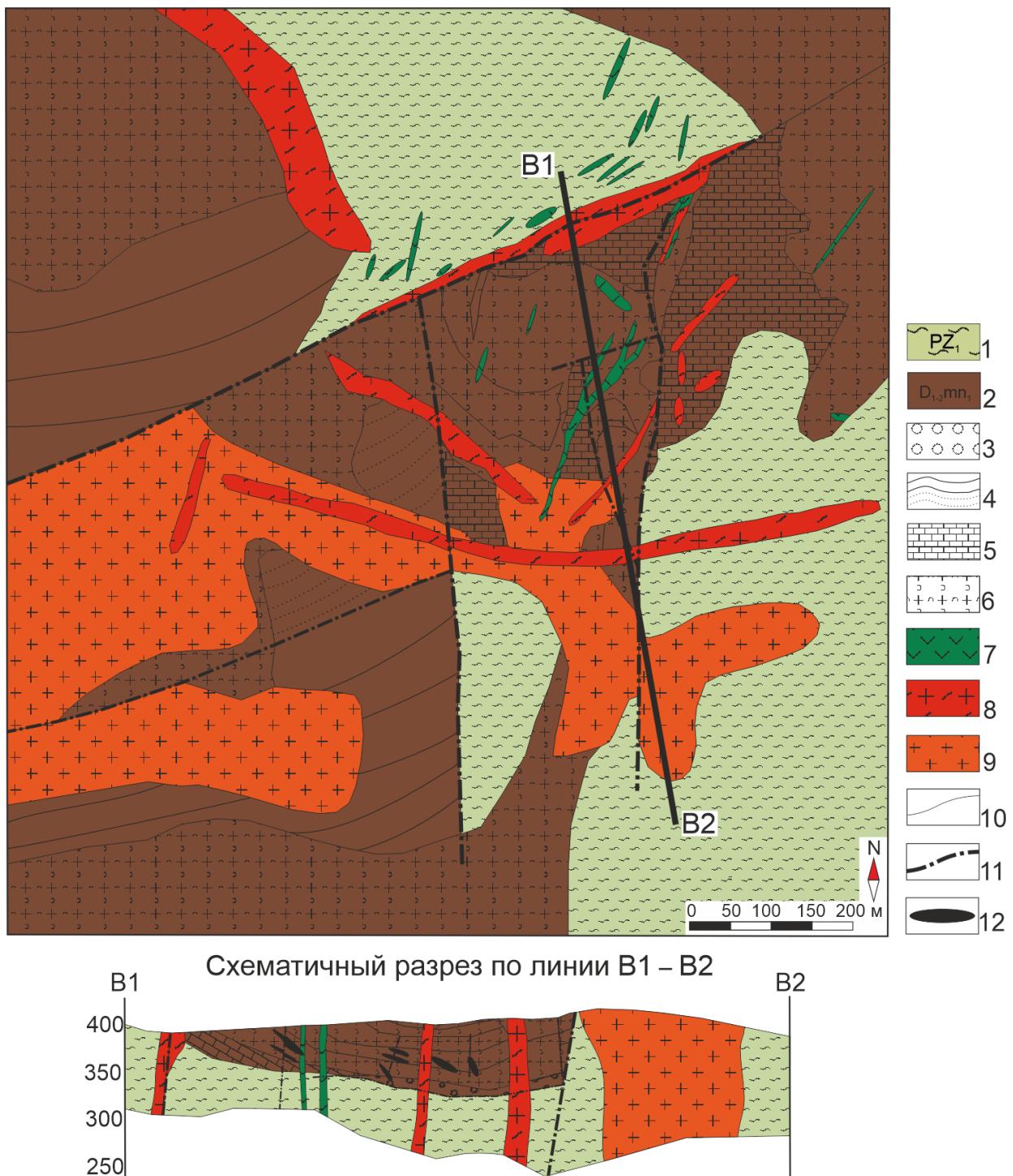


Рисунок 3.9 – Схема строения Стрижковского барит-полиметаллического месторождения на основе (Дмитриев, 1957) с изменениями и дополнениями автора: 1 – метапесчаники и кварц-хлорит-серицитовые сланцы корбалихинской толщи ( $PZ_1$ ); 2 – отложения нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2}mn_1$ ); 2–5 – литологический состав отложений: 3 – базальный конгломерат, 4 – глинисто-терригенная пачка, 5 – терригенно-карбонатная пачка, 6 – туфы кислого состава; 7 – габбро, долериты и базальт-порфиры; 8 – дациты, риолиты и их порфиры; 9 – гранит-порфиры, плагиогранит-порфиры, диорит-порфиры; 10 – геологические границы; 11 – разрывные нарушения; 12 – рудные тела, нерасчлененные по составу.

### 3.3 Общая характеристика рудовмещающего разреза изученных месторождений

В строении Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений принимают участие два структурных этажа. Первый из них представлен метаморфической толщой  $PZ_1$  (корбалихинская свита), которая с перерывом и размывом, перекрывается вулканогенно-осадочным комплексом раннего девона (Рисунок 3.10) и является основанием разреза. Мощность корбалихинской свиты в пределах месторождений варьирует от 2500 до 4000 м.

Второй структурный этаж представлен вулканогенно-осадочными отложениями раннего и среднего девона. Мощность девонских отложений на изучаемых объектах варьирует от 70 до 350 м.

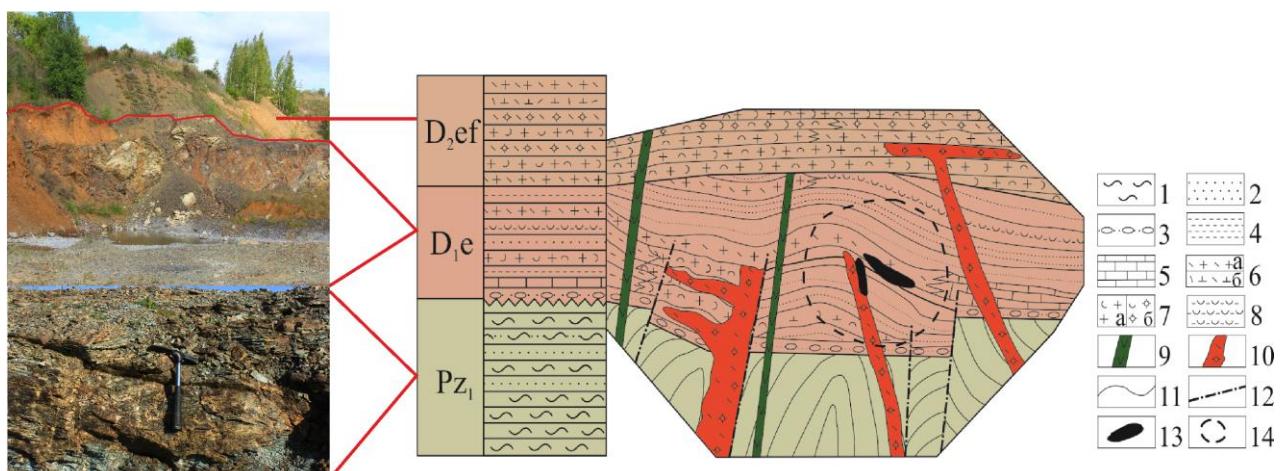


Рисунок 3.10 – Сводная схема геологического строения Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений: 1 – кварц-хлорит-серицитовые сланцы; 2 – песчаники; 3 – базальные конгломераты; 4 – аргиллиты и алевролиты; 5 – известняки; 6 – излившиеся лавы: а – риолитов, б – базальтов; 7 – туфы: а – риолитов, б – риолит-порфиров; 8 – туфопесчаники и туфоалевролиты; 9 – малые интрузии долеритового состава; 10 – малые интрузии риолит-порфиров; 11 – геологические границы; 12 – разрывные нарушения; 13 – рудные тела барит-полиметаллического состава; 14 – контур развития оклорудных метасоматитов. Стратиграфическая колонка составлена на основе фондовых материалов Рудно-Алтайской экспедиции (2012) с изменениями и дополнениями автора. Фотографии палеозойского основания и нижнедевонских отложений, Бестемьянова К.В. (2014, 2015 гг.).

Перекрываются девонские отложения чаще всего четвертичными отложениями. На всех трех месторождениях рудовмещающими являются вулканогенно-осадочные отложения нижнемельничной подсвиты, продуктивная мощность на Змеиногорском месторождении составляет порядка 180 – 200 метров, на Зареченском порядка 300, на Стрижковском 70 метров (Рисунок 3.11).

### Нижний палеозой

Корбалихинская толща ( $PZ_1$ ) сложена зелеными различного оттенка, полосчато-слоистыми рассланцованными кварц-хлоритовыми, кварц-альбит-эпидот-хлоритовыми, серицит-хлоритовыми сланцами (Рисунок 3.12 а, б), метаморфизованными полимиктовыми песчаниками и алевролитами, обладающими в ряде случаев микроскладчатостью (до плойчатости) и пронизанными большим количеством ветвящихся жил и прожилков кварц-кальцитового состава (Рисунок 3.12 г), мощностью 2 до 10 см, развитых по трещинам отдельности.

Мощность свиты в пределах рудного поля до 4000 м. В пределах Змеиногорского рудного района породы корбалихинской свиты интенсивно метаморфизованы и дислоцирована вплоть до развития гофрировки и плойчатости (Рисунок 3.12 в, д). На Змеиногорском месторождении толща слагает его западный фланг, на Зареченском выходы отмечены в южной части месторождения, на Стрижковском и на южном и на северном флангах.

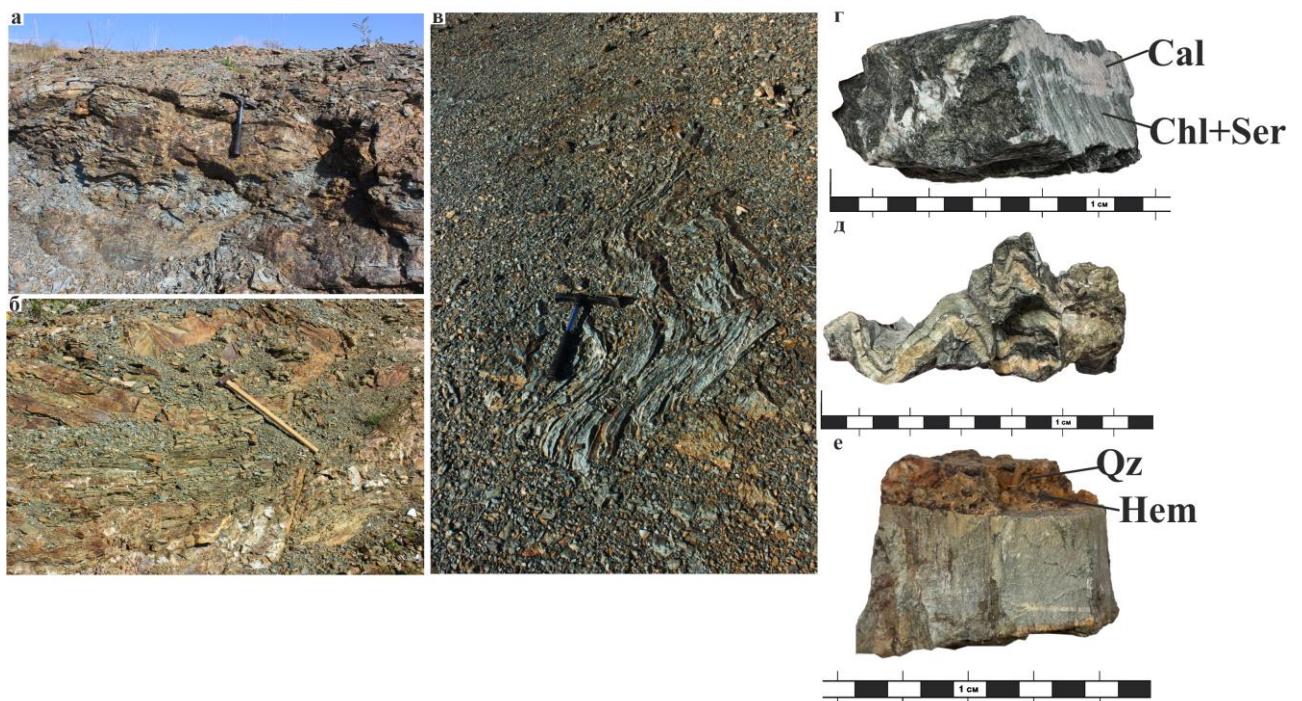


Рисунок 3.12 – Выходы корбалихинской свиты на изученных месторождениях: а – выходы зеленых сланцев, пронизанных густой сетью кварц-карбонатных прожилков, на северном фланге Стрижковского месторождения; б – тонкоплитчатые выходы метаалевролитов и метапесчаников на западном фланге Змеиногорского месторождения; в – смятые в складки хлорит-серицитовые сланцы на южном фланге Стрижковского месторождения; г – прожилок, сложенный мономинеральным средне-крупнозернистым агрегатом кальцита в плойчатом хлорит-серицитовом сланце (образец с Зареченского месторождения); д – гофрированный хлорит-серицитовый сланец с ритмичными слойками глинистого состава (образец со Стрижковского месторождения); е – прожилок молочно-белого кварца, внутри полость с идиоморфными кристаллами кварца, между зерен которых отмечаются псевдоморфозы гематита по пириту.

*Примечание:* Cal – кальцит; Chl – хлорит; Hem – гематит Ser – серицит; Qz – кварц.

В составе хлорит-серицитовых разностей пород, как правило, преобладает хлорит и серицит, образующие тонкозернистый агрегат, в основной массе породы, редко отмечаются более крупные чешуйки (Рисунок 3.13 в-д). Участками на фоне основной лепидобластовой массы отмечаются терригенные зерна (или их обломки) кварца и альбита. Такие обломки преимущественно остроугольные, редко слегка откатанные, размером от 0.08 до 0.35 мм, крайне неравномерно распределены по породе.

В составе основной массы метаалевролитов и метапесчаников, тонкоплитчатые выходы которых отмечены на Змеиногорском месторождении, преобладает тонкозернистый кварц, также он наблюдается и в качестве терригенных обломков. Обломки (единичные) сливаются, не имея четких границ, часто имеют вид мелких линзообразных комочек. Их размер 0.01 – 0.15 мм. Условная слоистость в данных породах создается сортировкой обломков по гранулометрическому составу (уменьшение до алевропелита). Цемент по минеральному составу, как правило, неотличим от основной массы породы.

Минеральный состав жил и прожилков, секущих породы корбалихинской свиты представлен кварцем и кальцитом (Рисунок 3.13 а, б).

Кварц и кальцит участками почти в равных соотношениях, участками кварц количественно преобладает над кальцитом, иногда наоборот, участками такие прожилки в призальбандовых частях сопровождаются чешуйчатыми обособлениями хлорита, это характерно для более мелких прожилков. Как правило, зерна кварца и кальцита расположены перпендикулярно к направлению трещин. При этом помимо основных – кварца и кальцита в ассоциации также отмечены метазерна пирита, нацело замещенные вторичными минералами. В частности, на всех трех месторождениях фиксируются псевдоморфозы гематита по пириту (Рисунок 3.12 е). Зерна сохранили свой идиоморфизм, обусловленный кубической формой, размер их колеблется от 0.1 до 5 мм (Бестемьянова, 2015).

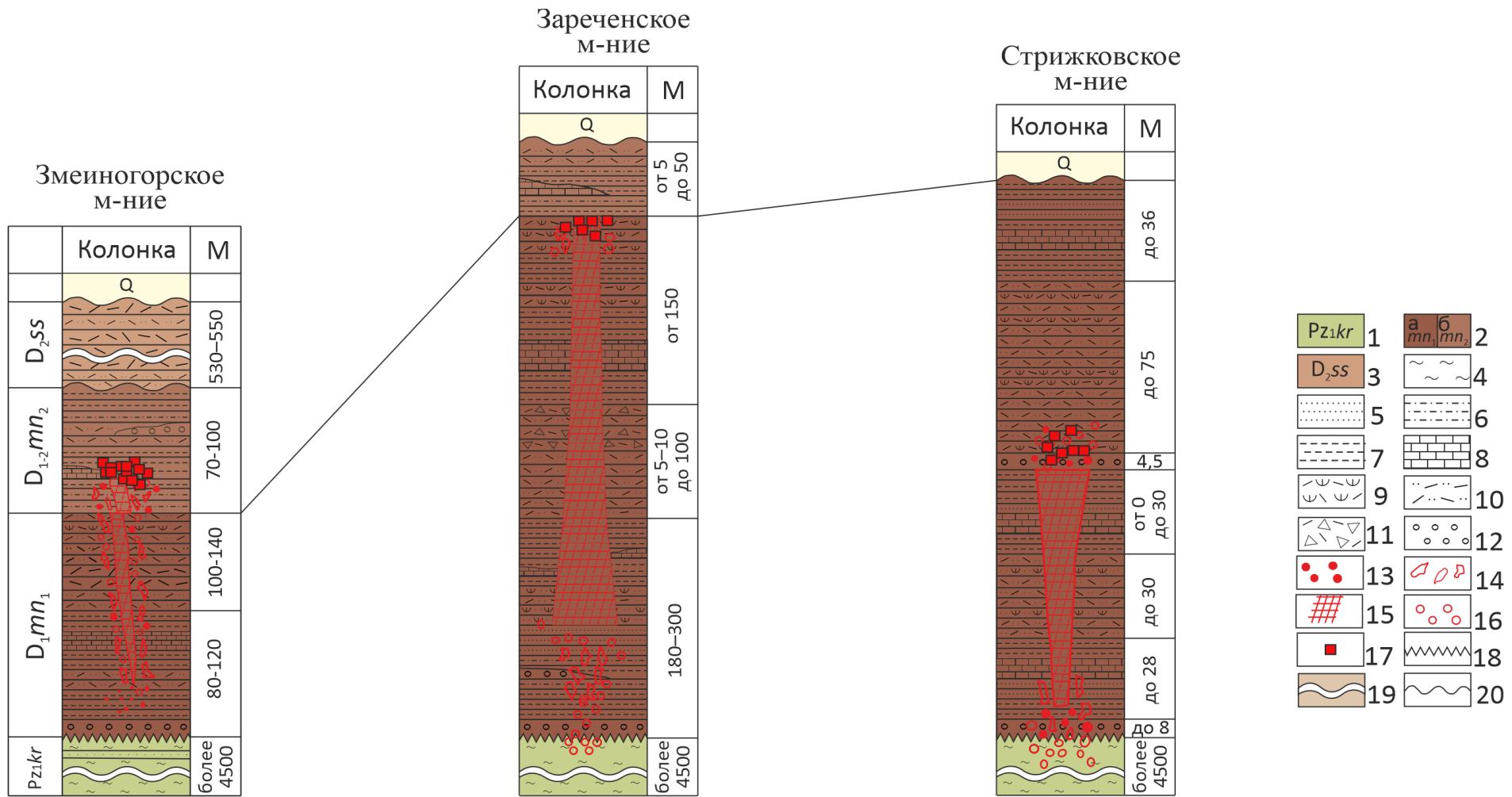


Рисунок 3.11 – Корреляция стратиграфических колонок изученных барит-полиметаллических месторождений. 1–3 – стратиграфические образования: 1 – отложения раннего палеозоя: корбалихинская толща (Pz<sub>1</sub>kr), 2 – отложения мельничной свиты: а – нижняя подсвита (D<sub>1</sub>mn<sub>1</sub>), б – верхняя подсвита (D<sub>1,2</sub>mn<sub>2</sub>), 3 – сосновская свита (D<sub>2</sub>ss); 4–14 – литологический состав: 4 – кристаллические сланцы, 5 – песчаники, 6 – алевролиты, 7 – аргиллиты, 8 – карбонатные породы, 9 – туффиты и туфопесчаники кислого состава, 10 – туфы кислого состава 11 – брекчированные туфы и туфобрекции, 12 – конгломераты в т.ч. базальные, 13–17 – природные разновидности руд: 13 – вкрапленные полиметаллические руды, 14 – прожилковые полиметаллические руды, 15 – массивные барит-полиметаллические руды, 16 – вкрапленная медная руда; 17 – мономинеральные баритовые руды, 18 – резкое угловое несогласие, 19 – внемасштабное сокращение мощности стартона. M – мощность стратонов в метрах резкое угловое несогласие; 20 – стратиграфическое несогласие. Составлено автором с учетом фондовых данных (Мытникова, 1959; Дмитриев, 1957; Туркин, 2008).

Кварц образует от мелко-, до среднезернистых, молочно-белого цвета агрегаты, редко в прожилках наблюдаются полости с друзовидными его обособлениями, при этом зерна достигают размеров до 5 мм, и образуют идиоморфные зерна, с гексагональным сечением. Кальцит образует мелко- и среднезернистые агрегаты от белого до розового цвета, распределяющиеся в межзерновом пространстве кварца, а также тяготеющие к контактовым зонам прожилков и основной массы породы.

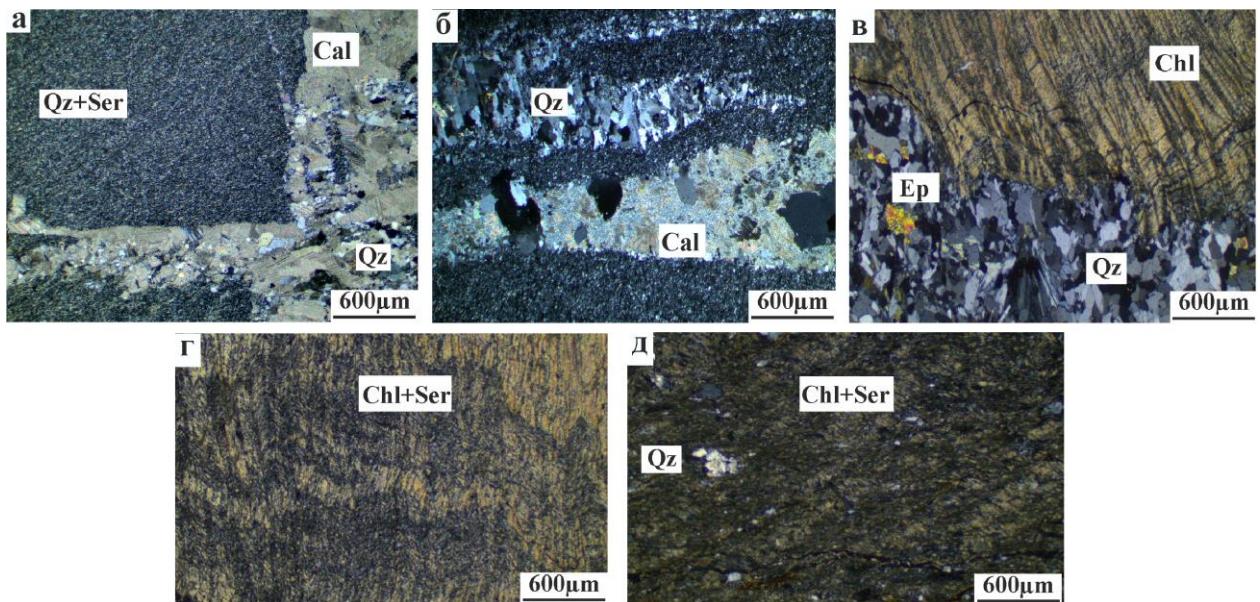


Рисунок 3.13 – Породы корбалихинской метаморфической толщи: а – метаалевролит с кварц-кальцитовыми прожилками; б – метаалевролит с мономинеральным кварцевыми и кварц-кальцитовыми прожилками, развивающимися в одном направлении с трещиноватостью (а и б образцы западного фланга Змеиногорского месторождения); в – кварцевый прожилок с эпидотом в хлорит-серицитовом сланце; г – микроплойчатость, обусловленная смятым, тонкочешуйчатым агрегатом хлорита и серицита; д – редкие обломки терригенного кварца в метаалевролите (в-д образцы с южного и северного флангов Стрижковского месторождения). Снимки получены в поляризационном микроскопе, при скрещенных николях.

Примечание: Cal – кальцит; Chl – хлорит; Ep – эпидот; Ser – серицит; Qz – кварц.

В некоторых образцах отмечаются существенно мономинеральные прожилки кальцита, секущие или накладывающиеся на прожилки кварца, что дает основание предположить разобщенность во времени их образования.

#### Девонская система

При изучении рудовмещающих пород нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2mn1}$ ) в пределах месторождений (Рисунок 3.14 а), а также Змеиногорского рудного района в целом, непосредственно в их естественных выходах, а также кернового материала, выявлена общая закономерность их состава и строения. Породы разреза в значительной степени метасоматически преобразованы, а именно отмечается их окварцевание,

породообразующие минералы в значительной степени серицитизированы и хлоритизированы (Рисунок 3.14 б-е).

Окварцевание пород рудовмещающего разреза и более позднее развитие по ним хлорит-сериицит-кварцевых метасоматитов позволяет предположить неоднократное возникновение гидротермальной деятельности в пределах Змеиногорского рудного района, а также существенный масштаб ее проявления в пределах и раннего и среднего девона.

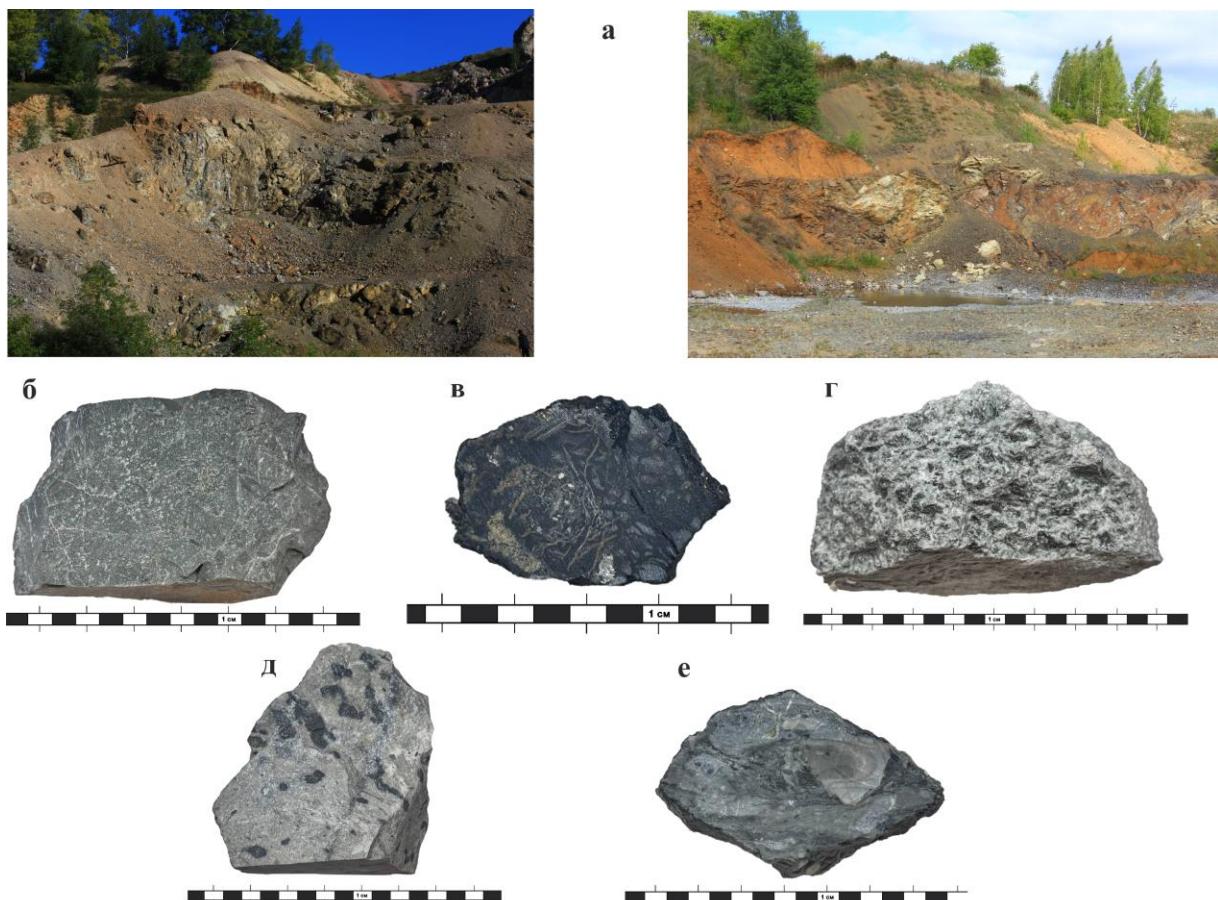


Рисунок 3.14 – Нижнедевонские рудовмещающие породы нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2mn1}$ ): а – выходы нижнемельничной подсвиты в карьере Большого разноса Змеиногорского месторождения, и в северной части Змеиногорско-Зареченского рудного поля; б – алевролит из нижней глинисто-терригенной пачки; в – аргиллит темно-серый с вкраплениями сфалерита и халькопирита; г – нижняя пачка туфов кислого состава; д – известняк из терригенно-карбонатной пачки; е – туф из горизонта крупнозернистых кристаллокластических туфов.

*Мельничная свита ( $D_{1-2mn}$ ) снизу-вверх по разрезу:*

1. Слой базального конгломерата мощностью до 8 метров с полуокатанной и окатанной галькой размером до 4 см – метаморфических сланцев, кремнистых пород и кварца на хлорит-сериицит-кварцевом цементе. Слой абсолютно невыдержаный, имеет линзообразную форму, выклинивается в северо-западном направлении.

2. Нижняя глинисто-терригенная пачка – темносерые и серые аргиллиты, переходящие в ряде случаев в алевролиты, туфоалевролиты (Рисунок 3.14 б, 3.15 а) и туфопесчаники (Рисунок 3.14 д). Мощность пачки до 28 метров на Стрижковском месторождении, и до 85 – 120 на Зареченском и Змеиногорском. Подстилающими породами в большинстве случаев являются базальные конгломераты, хотя в отдельных случаях, в частности на южном фланге Стрижковского месторождения, описываемые породы залегают прямо на размытой поверхности корбалихинской толщи. Перекрывается нижняя глинисто-терригенная пачка обычно мелкообломочными туфами, однако в западной части Стрижковского месторождения выклинивание последних обуславливает нормальный контакт описываемых пород с терригенно-карбонатной пачкой и даже с горизонтом крупнозернистых кристаллокластических туфов.

Туфопесчаники (Рисунок 3.15 б) преимущественно тонко-, мелкозернистые, изменённые (окварцованные, серицитизированные, хлоритизированные). Структура равномернозернистая псаммитовая, литокристаллокластическая, текстура массивная. В составе: кварц, кислый плагиоклаз, серицит, хлорит, редко кальцит, лейкоксен, пирит (единичные зерна). Обломки в породе разнообразные по размерам, и довольно однородные по составу, средней степени сортировки и окатанности, являются продуктами разрушения кислых вулканитов (кристаллокластический и литокластический материал риодацитов, с примесью обломков риолитов). Основная масса обломков (микроструктура обломков) фельзит-микролитовая, тонкомикролитовая, пилотакситовая. Пирокластический материал в виде кристалло- и литокластов в равных соотношениях. Обломки хорошо оформлены, преобладают полуокатанные, в меньшей степени угловатой формы. Кристаллокластиы представлены кварцем (15%) и плагиоклазом (15%). Преобладающие размеры терригенных обломков 0.2 – 0.5 мм. Кристаллокластиы плагиоклаза серицитизированы, некоторые полисинтетически сдвойникованы, при этом серицитизация отмечается, либо по плоскостям спайности, либо тяготеет существенно к периферийной части зерен. Также имеются единичные реликтовые зерна калиевого полевого шпата, нацело замещённые вторичными минералами. Кристаллокластиы кварца частично гранулированы, имеют волнистое погасание, иногда раздроблены. Литокластиы, размером 0.15 – 0.6 мм, представлены обломками кислых пород с вкрапленниками сохранившегося плагиоклаза. Цемент в обломках находится в подчиненном соотношении, в виде тонкодисперсного материала.

В данных породах отмечается пирит, наблюдается в виде тонкой вкрапленности. Характеризуется идиоморфными, кубическими зернами, приуроченными преимущественно к цементу.

Серицит, хлорит, а также кальцит, распределены в основной массе породы и образуют цемент уплотнения и поровый микрозернистый, характеризуются преимущественно скрыточешуйчатым агрегатом, при этом серицит участками образует самостоятельные, единичные, идиоморфные зерна размером до 0.05 мм. Кальцит, резко в подчиненном количестве, выполняет редкие мономинеральные прожилки, но в основном, в рассеянном виде присутствует в цементе. Также, отмечается диветрифицированное стекло в основной массе породы. В породе наблюдается редкая, неравномерная вкрапленность рутила (лейкоксена ?), встречающегося либо в виде единичных зерен, либо виде мелкозернистых агрегатов, тяготеющих к цементу.

3. Кристалловитрокластические (иногда витрокристаллолитокластические) туфы (Рисунок 3.15 в) кислых эфузивов в виде линз мощностью до 30 метров на Стрижковском и до 75 – 120 на Змеиногорском и Зареченском месторождениях, постепенно выклинивающиеся к западу и довольно резко – к востоку Змеиногорского рудного района. Это довольно плотные мелкозернистые массивные породы бледно-зеленого, местами почти белого цвета, состоящие в основном из мельчайших (0.01–0.6 мм) обломков кварца в кварц-хлорит-серицитовом цементе. Мелкозернистые туфы, как правило, перекрываются терригенно-карбонатной пачкой и реже крупнозернистыми кристалло-кластическими туфами.

Структура туфов гетерокластическая, кристаллолитовитрокластическая. Структура обломков – мелкозернистая, микрогранобластовая, текстура массивная. В качестве вкрапленников отмечается кварц (преобладает), и редкие идиоморфные зерна плагиоклаза. Обломки основной массы породы представлены кислыми эфузивами, в составе которых отмечается кварц, плагиоклаз и мусковит. Эти туфы характеризуются разным соотношением пирокластического материала, весьма редко в них отмечаются мелколапиллиевые обломки, представленные литокластами кислых эфузивов. Литокласти состава риолитов или риодактов (?) с микропорфировыми микроструктурами. В шлифах обломки имеют размеры до 1 – 2 мм. Обломки полуокатаны либо остроугольные (особенно кристаллокласти) и совершенной круглой или овальной формы, часть из них обнаруживает весьма слабую ориентировку.

Кристаллокласти представлены кварцем и плагиоклазами. Кварц либо в виде остроугольных обломков, либо в виде идиоморфных зерен с оплавленными краями. Плагиоклазы участками нацело серицитизированы, либо пелитизированы, с сохранением своего идиоморфизма.

Вулканическое стекло в виде осколков различной формы, в частности рогульчатой формы, реже обособлений каплевидной формы, серицитизированных, участками окварцованных.

Цемент пленочный, состоит из кварца, серицита, участками отмечена примесь хлорита. Серицит не только скрыточешуйчатый, но и редко образует единичные зерна размером до 0.25 мм.

Пирит в породе распределен относительно равномерно, либо в виде самостоятельных зерен, идиоморфной кубической формы, либо тонко- и мелкозернистых масс. Зерна локализуются на контакте литокластов и основной массы породы, редко в самих литокластах. Участками на некоторых зернах пирита отмечается фрагментарная крустификационная каемка кварца, образованная перпендикулярно-расположенными зернами кварца к поверхности зерен пирита, в так называемых теневых зонах.

В основной массе породы, а также в лейстовидных зернах плагиоклаза отмечаются неравномерно вкрапленные зерна лейкоксена, размером от 0.15 до 0.25 мм.

4. Терригенно-карбонатная пачка мощностью до 33 на Стрижковском и 80–150 метров на Змеиногорском и Зареченском месторождениях, представляет переслаивание серых и зеленовато-серых массивных, грубо- и тонкослоистых аргиллитов, алевролитов и полимиктовых (туфогенных) разнозернистых существенно кварц-полевошпатовых песчаников (Рисунок 3.15 г) с линзовидными прослоями мощностью до 8 метров серых неслоистых мраморизованных известняков в верхней части пачки.

Известняки (Рисунок 3.15 д) представлены органогенно-детритовой разностью, с терригенной примесью. Структура органогенная, цемент – алевритовый, участкам с переходом к псаммитовому. Текстура массивная, участками пятнистая. Карбонатизированные обломки фауны составляют до 50% от объема породы. Остальные 50% объема сложены смесью карбонатов, тонкораспыленного углеродистого и глинистого вещества. В качестве терригенной примеси отмечаются единичные зерна и обломки кварца и плагиоклаза, также в породе отмечается чешуйчатые агрегаты хлорита, зерна карбонатов (кальцита и доломита), а также идиоморфные зерна пирита. В общей массе породы свободно располагаются обильные фрагменты (угловатые или совсем слабоокатанные) и цельные индивиды микрофауны, хорошей сохранности, идентифицируемой как скелетные остатки члеников криноидей, отмечаются единичные фрагменты игл морских ежей, обломки однослойных раковин брахиопод, а также скелетные остатки ветвистых колоний мшанок, при этом в изученных шлифах отмечаются как продольные, так и поперечные их сечения. Структура органогенных остатков тонкозернистая, участками фибровая. Участками отмечается мраморизация, как признак

постседиментационного преобразования породы. Размеры обломков микрофауны самые разнообразные, от 3 мм до исчезающих, распределены совершенно хаотично. Пятнистость в породе создается разным содержанием тонкораспыленного углеродистого вещества.

5. Слой внутриформационного конгломерата в виде нескольких линз мощностью до 4.5 метров на Стрижковском и до 12 – 15 на Змеиногорском и Зареченском месторождениях. Характерной особенностью конгломерата является наличие в его составе наряду с обломками аргиллитов, алевролитов и зернистых туфов кислого состава, более редких, слабо окатанных, а местами и угловатых обломков метаморфических сланцев раннего палеозоя размером до 4 см.

6. Крупнозернистые кристаллолитокластические туфы кислого состава (Рисунок 3.15 е), образующие линзу, выклинивающуюся в восточном направление и резко раздувающуюся до 75 на Стрижковском и до 120 – 150 метров на Змеиногорском и Зареченском месторождениях соответственно. Такие туфы характеризуются гетерокластической структурой и массивной текстурой. Структура обломков – средне-, мелкозернистая, микрогранобластовая. В качестве вкрапленников отмечается кварц, и редкие идиоморфные зерна плагиоклаза. Обломки основной массы породы принадлежат кислым эфузивам. Литокласти представлены риолитами и риодакитами с микропорфировыми микроструктурами. В шлифах обломки имеют размеры до 1 – 1.5 мм, как правило, полуокатаны либо остроугольные. Кристаллолаксты кварца в виде остроугольных обломков, иногда полуоплавленные (самый крупный 1 мм), участками идиоморфные, участками частично гранулированные и трещиноватые. Плагиоклазы и полевые шпаты участками нацело серицитизированы или пелитизированы, с сохранением своего идиоморфизма, также наблюдаются в виде мелких редких кристаллолакстов, размером до 0.1 мм. Цемент состоит из серицита, с примесью кварца. Пирит в виде идиоморфных зерен и их скоплений либо в основной массе, либо между обломками, распределен относительно равномерно, либо в виде самостоятельных зерен, идиоморфной кубической формы, либо зернистых масс. Также, в породе отмечается системы пересекающихся субпараллельных и субвертикальных прожилков кварца (более позднего, вероятно гидротермально-метасоматического генезиса), мощность таких прожилков колеблется в пределах 0.25 – 0.5 мм, при этом центральная часть этих прожилков сложена мелкозернистым кварцем, а периферийная тонкозернистым.

Разрез девона Стрижковского и Зареченского месторождений заканчивается верхней глинисто-терригенной пачкой нижнемельничной подсвиты, представленной аргиллитами и алевролитами с прослоями песчаников, мелко – и крупнозернистых кристаллолакстических туфов кислого состава. На Змеиногорском месторождении в юго-

западной приподнятой части карьера отмечаются туфы живетского возраста, стратиграфически относимые к сосновской свите ( $D_{2ss}$ ) (Семиряков, 2023).

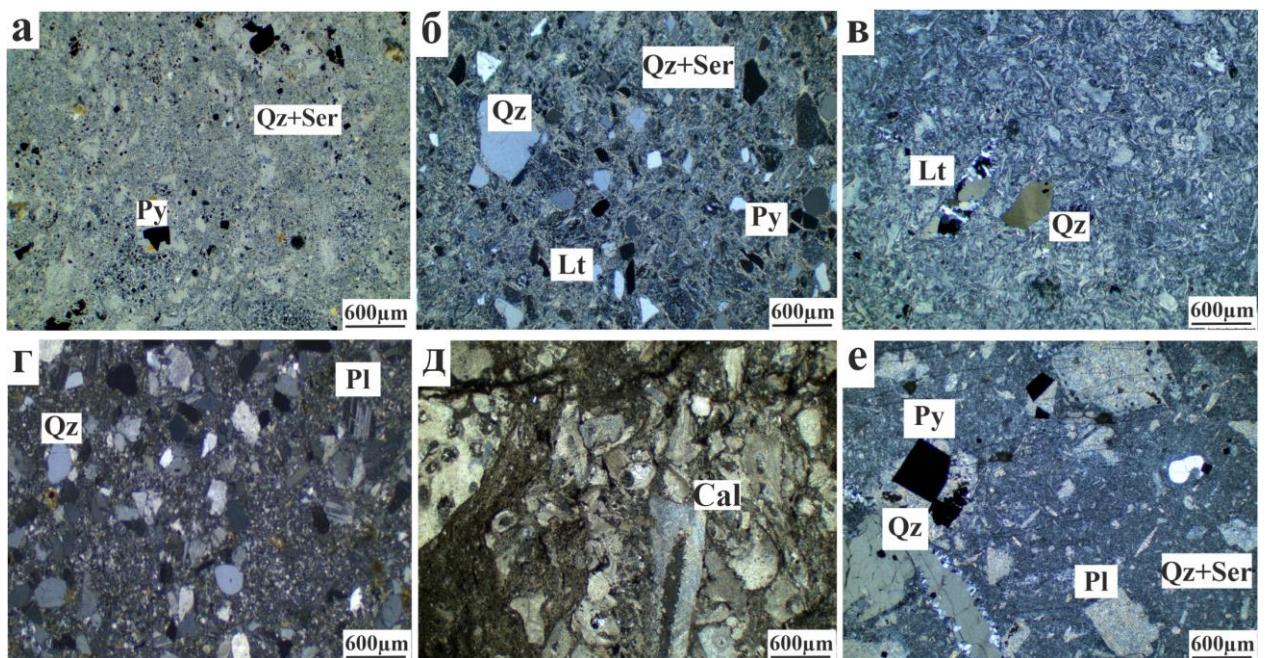


Рисунок 3.15 – Рудовмещающие породы нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2 mn1}$ ). Породы нижней пачки: а – туфоалевролит; б – туфопесчаник; в – кристалловитрокластический туф терригенно-карбонатной пачки; г – мелкозернистый песчаник; д – известняк; е – кристаллолитокластический туф. Снимки получены на поляризационном микроскопе, при скрещенных николях.

Примечание: Cal – кальцит; Chl – хлорит; Qz – кварц; Pl – плагиоклаз; Lt – литокласты; Py – пирит; Ser – серицит.

#### Магматические образования

На всех трех изученных месторождениях довольно широко развиты девонские субвулканические образования и интрузивные породы, представленные алейским ( $D_{1a}$ ), мельнично-сосновским ( $D_{1-2ms}$ ) и змеиногорским комплексами ( $D_{2-3z}$ ).

Интузивные породы Алейского комплекса представлены небольшими телами габброидов и габбро-диоритов, жильная серия – дайками перидотитов, пироксенитов, габбро-диабазов и габбро-порфиров.

К субвулканическим относятся породы дакитового и риолитового состава, которые образуют несколько вытянутых в широтном направлении даек в зоне Долинного и Центрального разломов, то примыкая, то отступая от них. Мощность их варьирует от 5 до 40 м. Падение крутное, почти вертикальное. По составу они не отличаются от подобных эфузивных пород рудного поля.

Породы Змеиногорского комплекса представлены дайками диабазов, габбро-диабазов, плагиогранит-порфиров. Наибольшим распространением пользуются диабазовые дайки. Встречаются они в одиночку, или образуют серии сближенных

предположительно параллельных даек. Ориентировка даек в целом как согласуется с общим планом слоистости вмещающих пород, так и характеризуется секущим их положением. Простижение большинства из них субширотное, падение крутное, близкое к вертикальному. Протяженность даек колеблется от 40 – 500 до 400 м, мощность 1 – 6 м.

Дайки плагиогранит-порфиров встречаются гораздо реже. Вскрыты они единичными скважинами на больших глубинах, образуют маломощные (5 – 10 м) крутопадающие дайки вблизи крупных разломов.

В работе М.Л. Куйбиды на основании геохимических данных, а именно анализа распределения РЗЭ и геохронологических определений возраста, сделан вывод о комагматичности субвулканических и интрузивных разностей пород (в пределах Алейского и Змеиногорского комплексов) Змеиногорского рудного района (Куйбиды, 2015).

Подробно магматические образования, а именно: минералого-петрографическая, геохимическая и изотопная характеристики этих пород с выявлением источников и механизмов их формирования рассмотрены в работе А.С. Семирякова (Гринев и др., 2022; Семиряков, 2023; Семиряков и др., 2022; 2023).

### **В результате исследований:**

1) Барит-полиметаллические месторождения приурочены к краевой северо-западной части Рудноалтайского мегапрогиба. Локализуются они в зонах пересечения крупных продольных и поперечных разломов по отношению к прогибу. Изучаемые рудные объекты входят в состав Змеиногорского рудного района, характеризующегося сложным блоковым строением;

2) В структуре месторождений присутствуют горстовые выступы зеленосланцевого раннепалеозойского основания, свидетельствующие о глубинном расколе додевонского основания Змеиногорского прогиба и открытии каналов поступления магматических расплавов и гидротерм;

3) Рудовмещающий разрез представлен вулканогенно-осадочными породами раннего девона: песчаниками, известняками, аргиллитами, алевролитами, туфопесчаниками, туфоалевролитами, туфами кислого состава. В зонах локализации рудных тел интенсивно развита трещиноватость перекрестного типа (кливаж).

4) При полевых работах в Змеиногорском рудном районе научной группой НИЛ структурной геологии и тектоники НИ ТГУ при участии автора было конкретизировано структурное положение Змеиногорского месторождения. Была выявлена его приуроченность к прибрежной части кальдеры проседания. На Зареченском

месторождении при детальном исследовании были выявлены факты развития рудной минерализации по субвулканическим породам кислого состава, ранее считавшимися пострудными образованиями.

#### 4 ОКОЛОрудноизмененные ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора (Бестемьянова, Гринев, 2017).

В геологическом строении барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района присутствуют оклорудные метасоматиты, которые представлены хлорит-серицит-кварцевыми, серицит-кварцевыми, хлорит-кварцевыми породами.

В разрезах месторождений наиболее распространены серицит-кварцевые породы, далее хлорит-серицит-кварцевые, хлорит-кварцевые и наименее всего существенно кварцевые разности.

Для месторождений и рудопроявлений Рудноалтайской металлогенической провинции породы хлорит-серицит-кварцевого состава являются характерными оклорудными породами, занимающими определённую геологическую позицию. Они развиты в рудных полях, локализующихся в пределах региональных зон смятия или сопряженных с ними глубинных разломов, в зонах интенсивной трещиноватости и рассланцевания вмещающих вулканогенно-осадочных пород раннего и среднего девона. Зачастую отмечается площадной характер их распространения, с мощностью развития вплоть до 150, а иногда и до 300 метров по латерали от рудных тел (Чекваидзе, 1981). Помимо изученных месторождений метасоматиты серицит-кварцевой ассоциации развиты и на Тишинском, Зыряновском, Греховском, Березовско-Белоусовском, Риддерском месторождениях. Развитие оклорудных пород характеризуется некоторой асимметричностью, поскольку локализуются на контактах пород, отличающихся по физико-механическим параметрам, в частности, по степени проницаемости, что важно при движении гидротермальных растворов. Развитие зон оклорудноизмененных пород фиксируется, как в лежачем, так и в висячем боках рудных тел, при этом, лежачим бокам свойственны более протяженные и интенсивные ореолы изменения, чем висячим.

Минеральный парагенезис изученных метасоматических пород в значительной мере зависит от состава исходных замещаемых пород. Поскольку рудовмещающий разрез раннего девона изученных месторождений представлен исключительно вулканогенно-осадочными породами, а именно: аргиллитами, алевролитами, песчаниками, туфоалевролитами, туфопесчаниками и туфами кислого состава, то и состав оклорудных пород приобретает следующий вид: аргиллиты, алевролиты, песчаники → существенно кварцевые породы (кварц > серицит, хлорит), называемые разными авторами – кварцитами

(микрокварцитами, вторичными кварцитами, роговиками) (Гармаш, 1960; Чекалин, 1988, 1996; Гаськов, 2002; Мурзин, 2015); туфопесчаники и туфы кислого состава → хлорит-серицит-кварцевые, серицит-кварцевые и хлорит-кварцевые метасоматиты.

В распределении метасоматитов относительно рудных тел существует латеральная зональность, выраженная в изменении их состава от внешних к внутренним зонам метасоматического ореола. Внешняя зона оклорудных изменений сложена преимущественно хлорит-кварцевыми разностями, промежуточная зона сложена хлорит-серицит-кварцевыми, а непосредственно внутренняя – серицит-кварцевыми, однако на Зареченском и Змеиногорском месторождениях участками во внутренней метасоматической зоне отмечаются практически мономинеральные разности метасоматических пород, состоящие из 90 об. % кварца.

Макроскопически это породы светло- (серицит-кварцевые) либо пестроокрашенные (контраст молочно-белого кварца с обособлениями хлорита темно-зеленого цвета), или же преимущественно серые (интенсивно окварцованные алевролиты (Рисунок 4.1).

Изученные породы характеризуются порфиробластовой, гранобластовой, лепидогранобластовой, гетеробластовой структурами; массивной и вкрапленной, реже прожилковой и пятнистой текстурами.

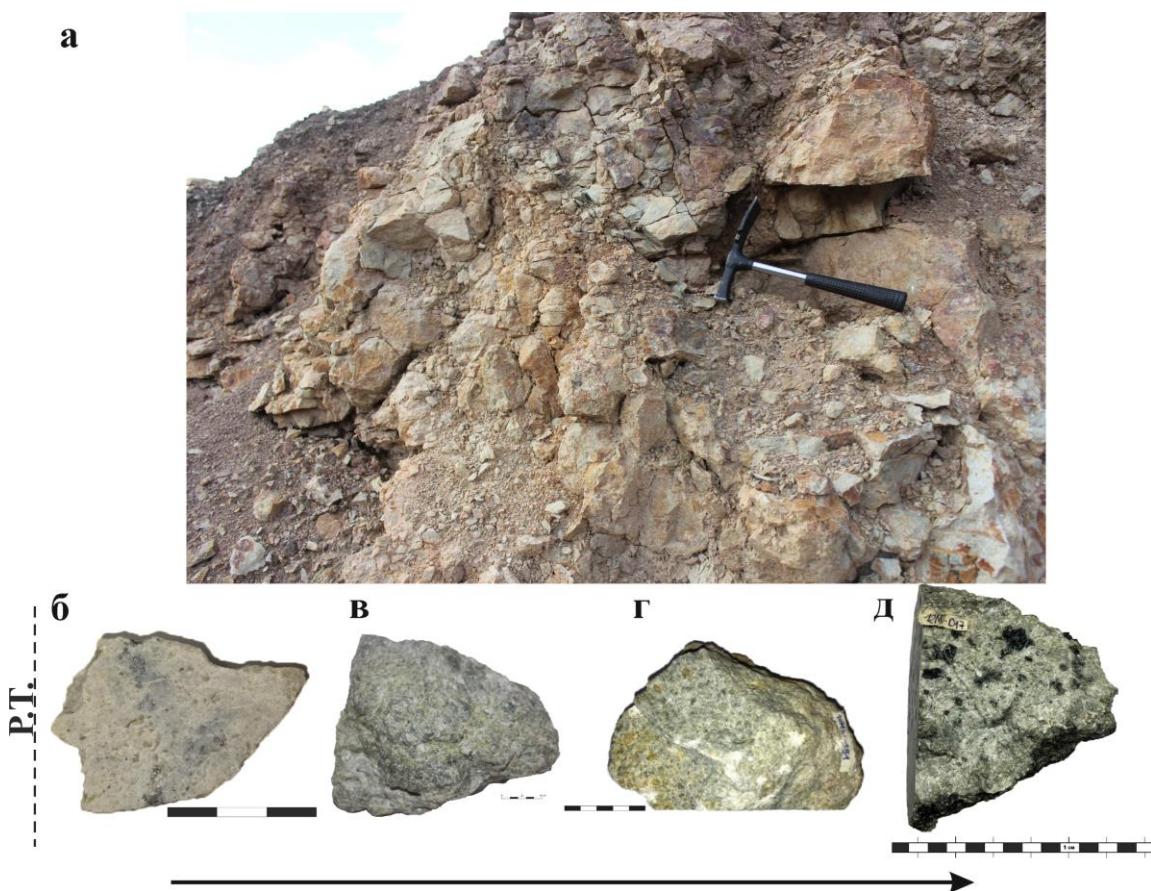


Рисунок 4.1 – Околорудные породы изученных месторождений: а – выходы околорудных серицит-кварцевых метасоматитов на Стрижковском месторождении; б-д разновидности метасоматитов, отмеченные на месторождениях. Стрелкой показано распределение метасоматитов в сторону от рудных тел (условная латеральная зональность), где б – существенно кварцевые разновидности с подчиненным количеством серицита, и вкрапленными обособлениями сульфидов; в – серицит-кварцевые метасоматиты; г – хлорит-серицит-кварцевые; д – хлорит-кварцевые метасоматиты.

Обращает на себя внимание отсутствие карбонатов в составе околорудных пород изученных месторождений. При отсутствии карбонатов такие породы, где минеральный парагенезис представлен кварцем, хлоритом, серицитом и пиритом принято относить к бескарбонатной фации березитов (Жариков, 1998) или называть березитизированными (Сазонов, 2007).

Отсутствие карбонатов в составе околорудных метасоматитов барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района может быть связано с изначальной обедненностью кальцием и магнием замещаемых вулканогенно-осадочных пород мельничной свиты ( $D_{1-2mn}$ ), а также интенсивным выносом этих компонентов в процессе метасоматоза при воздействии на вмещающие породы кислых растворов (Бестемьянова, 2017).

Серицит-кварцевые околорудные метасоматиты являются типоморфными не только для объектов колчеданной группы, но и довольно часто встречаются на золото-медно-порфировых и эпимермальных объектах (Жариков, 1998).

Объекты барит-полиметаллической субформации Змеиногорского рудного района имеют наиболее простой состав околорудных метасоматитов по сравнению с месторождениями колчеданно-полиметаллической субформации, при том, что все они располагаются в одном рудном районе, но на разных стратиграфических уровнях (Рисунок 3.11). Как уже было сказано выше, для барит-полиметаллических объектовrudовмещающими являются породы раннего девона ( $D_{1mn}$ ), для колчеданно-полиметаллических – среднего и частично верхнего девона ( $D_{2gv}$ ). Так, околорудные породы Корбалихинского месторождения ( $D_{2gv}$  -  $D_{3f_1}$ ), залегающего в осадочно-вулканогенных толщах базальт-риолит-кремнисто-терригенной формации (калиево-натриевой серии) состоят из следующих гидротермально-метасоматических формаций (от более ранних к более поздним): альбитофиры, адуляриты, гидрослюдисто-кварцевые метасоматиты, березиты, пропилиты (Кашин и др., 2013). Для метасоматитов колчеданно-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района характерно появление карбонатов практически во всех разностях пород, а также частое замещение хлорита тальком (Крейтер, 1983), чего нельзя сказать о метасоматитах месторождений

барит-полиметаллической субформации с наиболее простым хлорит-серицит-кварцевым парагенезисом.

#### 4.1 Минералогическая характеристика пород

Главными *породообразующими минералами* изученных окаторудноизмененных пород являются – кварц, хлорит, серицит; акцессорными – циркон, рутил, апатит, а также отмечается присутствие редкоземельной минерализации – монацита и ксенотима; редкими (рудными) являются пирит, сфалерит, халькопирит, галенит (Бестемьянова, 2017).

Главным породообразующим минералом изученных пород является *кварц*. Кварц слагает 60–90% общего объема пород. Образует мелко-, средне-, реже крупно-, молочно-белые, бело-серые зернистые агрегаты.

В изученных окаторудноизмененных породах установлен кварц нескольких типов. Первый тип это – кварц исходных туфов, присутствующий в виде порфиробластов в изучаемых породах (Рисунок 4.2 а, б).

Второй тип это – кварц гидротермально-метасоматического этапа, формирующий матрицу метасоматитов и образующий серицит-кварцевый агрегат. Данный кварц представляет собой кварц I генерации гидротермально-метасоматического этапа.

Кварц третьего типа представлен маломощными мономинеральными прожилками, состоящими из тонкозернистых обособлений. Такой тип кварца характеризуется секущим положением по отношению ко всей минеральной ассоциации метасоматитов. Данный кварц, вероятнее всего, является кварцем II генерации, кристаллизующимся совместно с сульфидами в рудную стадию.

Разделение кварца на генетические типы и генерации было произведено на основании изучения его морфологии, характера взаимоотношений между предполагаемыми типами и другими минералами ассоциации, а также с учетом полученных характеристик рентгенолюминесценции. Для выделения люминесцентных характеристик, в изучаемом кварце исследовались спектры исходных образцов кварца (РЛ-1), а также спектры после прокаливания до 500°C (РЛ-2).

Кварц туфов (Рисунок 4.2 а, б, е) – это самостоятельные идиоморфные зерна или их обломки, которые представляют собой порфировые вкрапленники (порфиробласти) – ювенильного происхождения, имеющие неравномерное распределение в общей массе породы (от 15 до 20–25% в общем объеме породы). Как правило, обломки различных форм, угловатые, участками оплавленные, гораздо реже можно встретить идиоморфные зерна с угадываемым обликом гексагональной дипирамиды в сечении. Размер таких зерен

варьирует от 0.25–1.5 мм. Зерна часто трещиноватые, по краевой части зерен иногда отмечается оторочка (Рисунок 4.2 а), которая, вероятно, является зоной закалки.

Кварц второго типа (Рисунок 4.2 в, г) находится в тесной ассоциации с серицитом, образуя кварц-серийтовый агрегат, выполняющий матрицу изучаемых кварц-серийтовых пород (50–80% общего объема породы) и является результатом гидротермально-метасоматического процесса, отвечающего за преобразование вмещающих пород. Размер зерен кварца варьирует от 0.01 до 0.25 мм.

Однако, стоит отметить, что среди кварца гидротермально-метасоматического генезиса, в изученных породах встречается две его генерации. Так как, *генерацией* принято называть разновозрастные выделения одного минерала при одном генетическом процессе (Летувинкас, 1991), в связи с этим кварц, образованный в результате гидротермально-метасоматического процесса (этапа), разделен на две генерации.

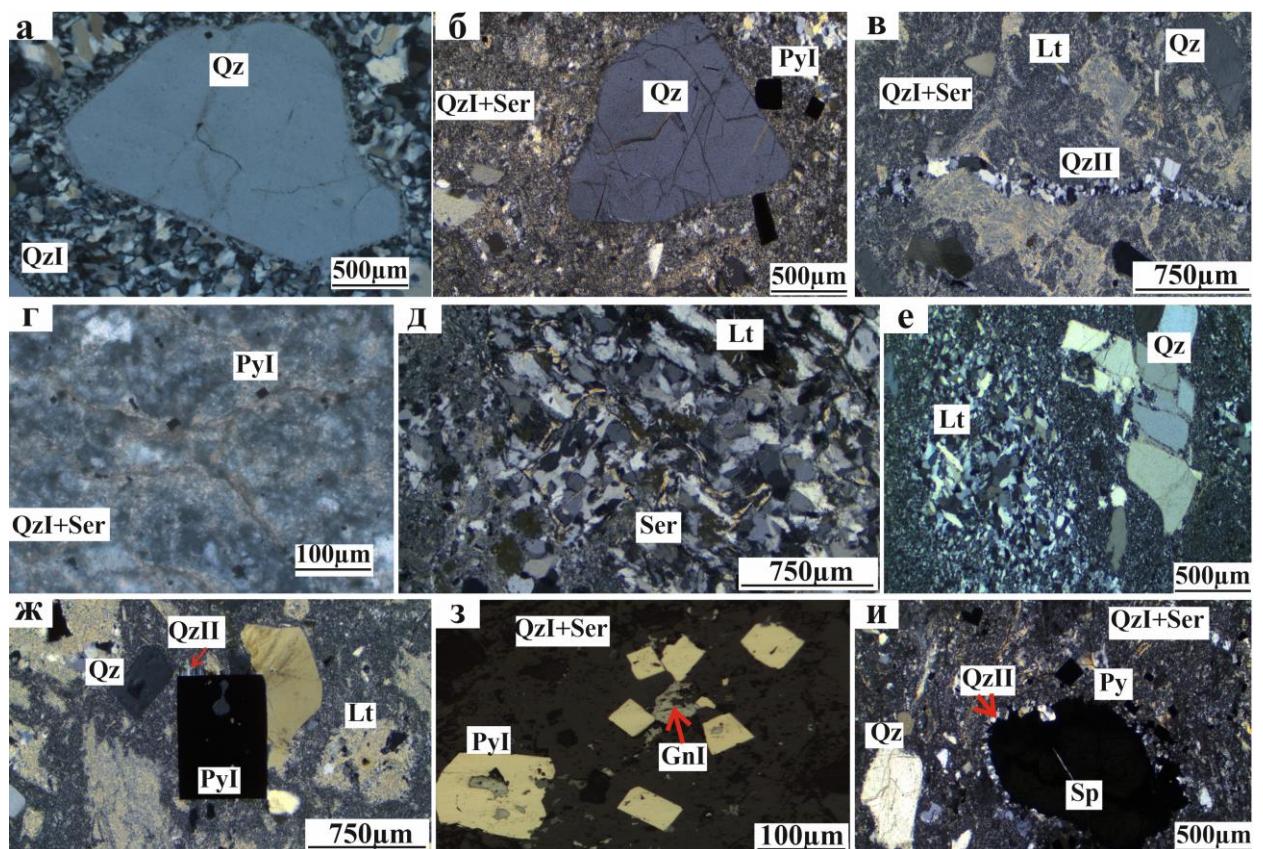


Рисунок 4.2 – Минеральная ассоциация околоврудных метасоматитов: а – порфиробластовый кварц с зоной закалки, основная масса представлена тонкозернистым кварцем гидротермально-метасоматического этапа; б – трещиноватый порфиробластовый кварц, на контакте которого с основной массой породы развивается идиоморфный пирит; в – мономинеральные прожилки гидротермально-метасоматического кварца (кварц II генерации), секущие основную массу породы; г – тонкозернистый агрегат кварца I и серицита; д – литокласти микрокварцитов, в межзерновом пространстве которых развивается серицит; е – литокласти и кристаллокласти кварцевого состава в общей массе метасоматизированных туфов; ж – идиоморфное зерно пирита I, где по периферийной части зерна развивается

фрагментарная оторочка кварца II; з – вкрапленная сульфидная минерализация в общей серицит-кварцевой массе метасоматита, представленная идиоморфными зернами пирита I, корродированными в центральной части зерен галенитом I; и – вкрапленное зерно сфалерита I с оторочкой кварца II. Снимки а–ж, и –, получены в поляризационном микроскопе, при скрещенных николях, з – при параллельных николях и отраженном свете.

*Примечание:* Gn – галенит; Qz – кварц; Qz I – кварц гидротермально-метасоматический первой генерации; Qz II – кварц гидротермально-метасоматический второй генерации; Ser – серицит; Sp – сфалерит; Lt – литокласты; Py – пирит

Кварц первой генерации (кварц I) слагает основную массу окорудных метасоматитов, образуя мелкозернистый кварц-серийцитовый агрегат (Рисунок 4.2 в, г). Кварц второй генерации (кварц II), представлен маломощными мономинеральными прожилками, секущими основную массу породы, а именно кварц-серийцитовый агрегат (кварц I).

Кварц второй генерации (кварц II) наименее распространён в окорудных породах (до 5 – 7 % об. % породы). Выполняет небольшие прожилки, секущие порфиробластовый кварц туфов и кварц гидротермально-метасоматический первой генерации, а также в некоторых случаях и пирит I, либо же выполняет фрагментарную оторочку по периферийной части его зерен. Размер зерен варьирует от 0.05 – 0.15 мм, мощность прожилков не превышает 0.1 см.

По данным рентгенолюминесценции изученные образцы кварца туфов и гидротермально-метасоматического кварца I из окорудноизмененных пород имеют отличающуюся интенсивность свечения (на несколько порядков), а также характеризуются различными центрами свечения (Рисунок 4.3).

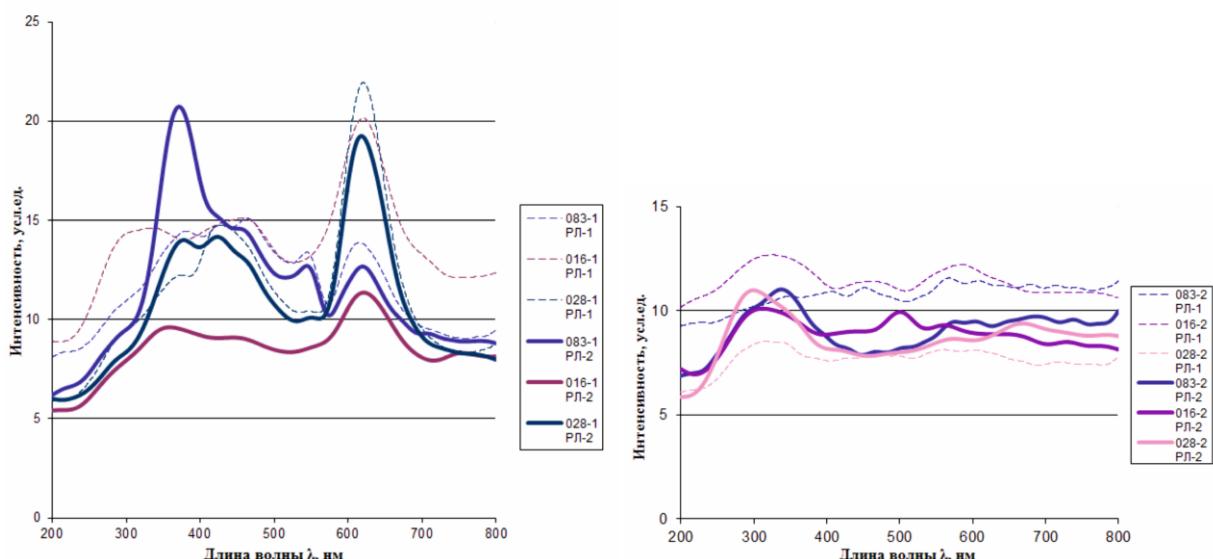


Рисунок 4.3 – Спектры РЛ-1 (исходных образцов): а и б – РЛ-2 (после прокаливания) зерен кварца Стрижковского (083-1 РЛ-1, 083-1 РЛ-2, 083-2 РЛ-1, 083-2 РЛ-2) и

Зареченского (016-1 РЛ-1, 028-1 РЛ-1, 016-1 РЛ-2, 028-1 РЛ-2, 016-2 РЛ-1, 028-2 РЛ-1, 016-2 РЛ-2, 028-2 РЛ-2) месторождений.

Так, для порфиробластового кварца туфов свойственны отметки интенсивности свечения от 5 – 22 относительных единиц, в то время как для кварца I гидротермально-метасоматического в среднем от 1 – 12 относительных единиц. Такое различие интенсивности свечения, вероятно, связано с различными условиями образования, прежде всего с термодинамическим режимом кристаллизации (магматический и гидротермально-метасоматический этапы). Различия в центрах свечения проявляются в следующем: для кварца туфов весьма характерными являются полосы свечения в области 320 – 340 нм, а также в области 600 – 620 нм. Полоса свечения в области 320 – 340 нм отвечает наличию примесных элементов  $\text{AlO}_4^{4-}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  (Demars, et al., 1996); в области 600 – 620 нм наличию собственного центра экситонного типа (вакансия кислорода) (Борозновская, 2003) (Рисунок 4.3).

Для гидротермально-метасоматического кварца I наблюдается характерная полоса свечения лишь в области 280 – 300 нм, она характеризует наличие собственного центра экситонного типа (вакансия кислорода) (Pagel, 2000).

**Серицит** образует скрыточешуйчатые массы, находящиеся в тесном срастании с гидротермально-метасоматическим кварцем первой генерации (кварц I), и представляет собой кварц-серицитовый агрегат (Рисунок 4.2 в, г, д), весьма редко образует самостоятельные чешуйчатые обособления бледно-зеленого цвета на фоне основной тонкозернистой массы. Распространен как в метасоматитах лежачего бока, так и в метасоматитах висячего бока месторождений. Довольно часто можно наблюдать случаи начинающегося замещения ранее образованных зерен хлорита – серицитом, где в основном серицит замещает ядерные (центральные) части зерен хлорита, либо развивается по периферии зерен (Рисунок 4.4 а, б). В распределении серицита и хлорита в основной массе породы, не наблюдается какой-либо закономерности, агрегаты развиваются хаотично, без определенной ориентировки. Размерность зерен колеблется от 0.001 до 0.05 мм. По составу серицит околоврудных пород соответствует фенгиту и характеризуется повышенным, по сравнению с мусковитом, содержанием кремнезема, постоянную примесь магния и пониженную калия.

**Хлорит** в составе околоврудных метасоматитов отмечается преимущественно в породах лежачего бока, в метасоматитах висячего бока, это единичные зерна, особенно характерны для метасоматических пород, образованных по туфам кислого состава ( $\text{D}_{1-2}\text{mn}_1$ ). Как правило, это чешуйчатые агрегаты темно-зеленого цвета, размером от 0.001 до 35 мм.

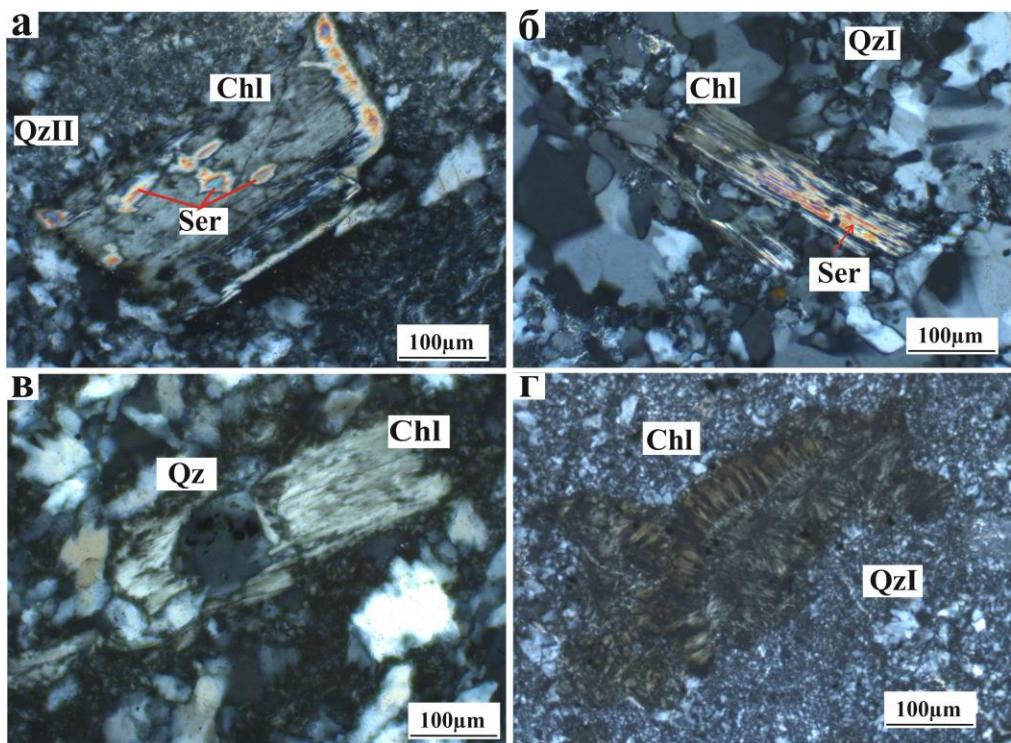


Рисунок 4.4 – Характер распределения и морфология зерен хлорита изученных месторождений: а и б – хлорит окорудных пород Стрижковского месторождения, в центральной части и участками на периферии зерна хлорита отмечается замещение серицитом; в и г – зерна хлорита Зареченского месторождения; в – зерно хлорита, где в центральной части отмечается округлое зерно порфиробластового кварца и мелкая сыпь лейкоксена; г – чешуйчатые агрегаты хлорита. Снимки получены в поляризационном микроскопе при скрещенных николях.

Примечание: Qz – кварц; Qz I – кварц гидротермально-метасоматический первой генерации; Qz II – кварц гидротермально-метасоматический второй генерации; Ser – серицит.

В исследуемых породах в основном наблюдаются зерна таблитчатого, реже призматического облика, реже мелко-, и среднезернистые агрегаты. Иногда по плоскостям спайности некоторых зерен можно наблюдать обособления зерен лейкоксена (Рисунок 4.4 в), образованных, по-видимому, в связи с высвобождением титана из ранее существовавшего в исходных туфах биотита.

На классификационной диаграмме (Рисунок 4.5) хлориты изученных окорудноизмененных пород (по соотношению Si к  $Fe_{общ.}/(Fe_{общ.}+Mg)$ ) попадают в поля пеннина–клинохлора. Хлориты Зареченского месторождения характеризуются составом ряда пенни–клинохлор, где клинохлор характерен для метасоматитов внешней зоны, а пеннин – промежуточной. Хлориты окорудных метасоматитов Стрижковского месторождения по химическому составу соответствуют пеннину.

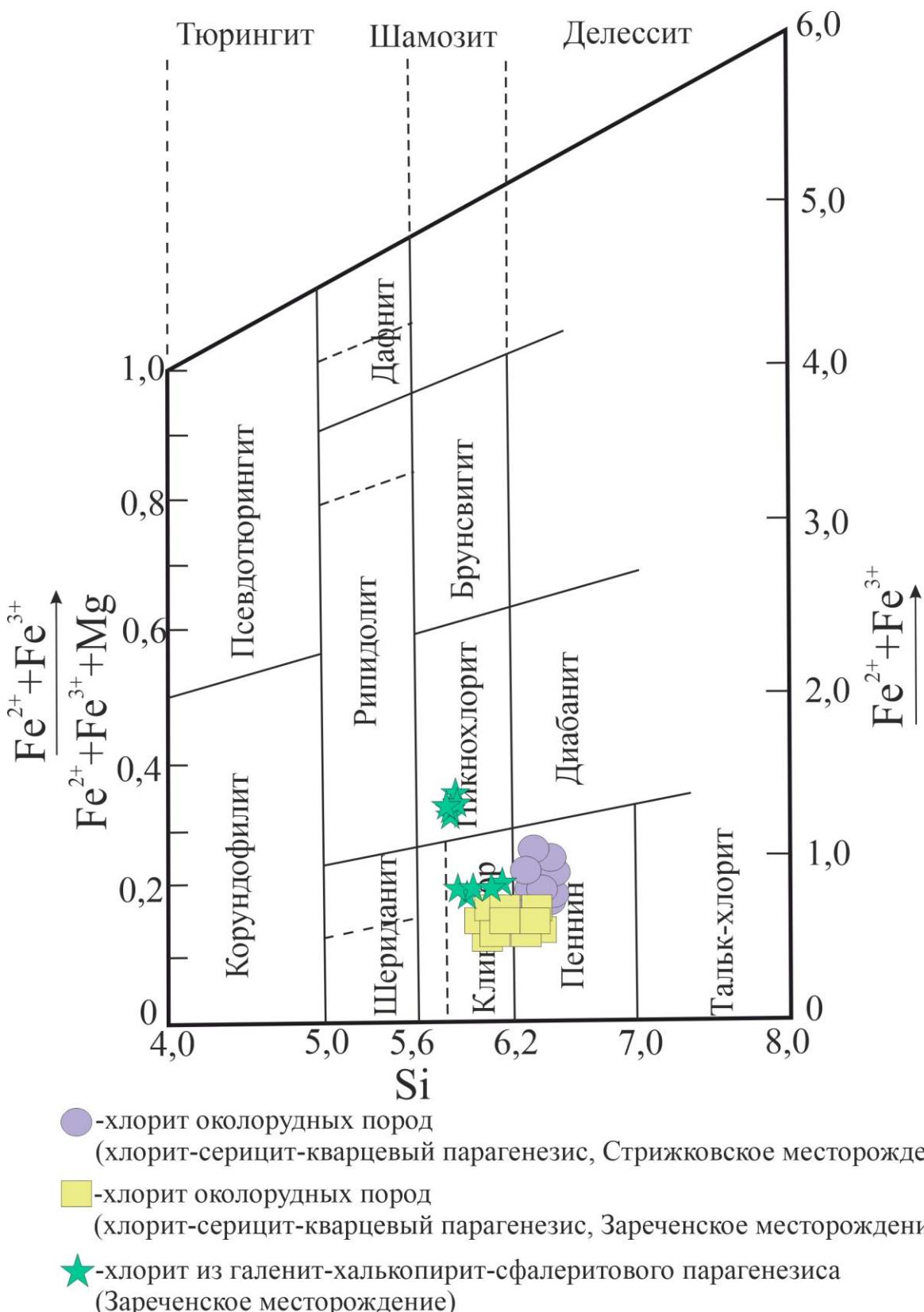


Рисунок 4.5 – Хлориты оклорудных метасоматитов и руд Стрижковского и Зареченского месторождений на классификационной схеме М. Н. Hey (Hey, 1954). Составлено по данным таблиц 4.1 и 5.5.

Хлориты Fe-Mg группы, или хлориты I типа (по упрощенной классификации Zane, Weiss, 1998), где основными элементами в их составе являются Mg, Fe, Al и Si, а из

примесных отмечается только Mn, являются весьма типичными видовыми образованиями минеральной ассоциации окорудных пород гидротермальных Cu-Pb-Zn месторождений (Kranidiotis, 1987).

Стоит отметить, что хлориты группы клинохлор-пеннин, являются маложелезистыми разновидностями хлоритов I типа. Кристаллизация именно маложелезистых разностей наиболее вероятно связана с повышенной активностью сульфидной серы в минералообразующем флюиде, что непосредственно приводит к осаждению сульфидов – пирита и халькопирита, и обуславливает преимущественное вхождение железа в последние.

Хлорит является одним из наиболее часто используемых геотермометров, так как в кристаллохимических характеристиках этого минерала содержится информация о физико-химических условиях его образования (Кепежинскас, 1980).

Исходя из полученного химического состава хлоритов, а также данных кристаллохимических характеристик, в частности Al в четверной координации по предложенным расчетным методикам (McDowell, Elders, 1980) была вычислена температура образования хлоритов окорудноизмененных пород Зареченского и Стрижковского месторождений (Таблица 4.1).

Значения вычисленных температур варьируют от 220 до 250°C, что вполне соответствует температурам образования хлоритов окорудных метасоматитов подобных месторождений Змеиногорского и смежных рудных районов, где температура их образования была определена по результатам изучения газово-жидких включений (Авдонин, 1980), а также согласуется с температурой формирования метасоматитов по данным исследования газово-жидких включений кварца I окорудных метасоматитов (240 – 270°C) (подглава 6.2).

Таблица 4.1 – Химический состав хлоритов оклорудноизмененных пород Зареченского и Стрижковского месторождений, масс. %.

Компонент	Номер образца / количество проанализированных зерен									
	133p-018	133p-019	133p-020	133p-024	133p-028	13Стр-083	13Стр-086	13Стр-088	13Стр-089	13Стр-090
Кол-во зерен	4	4	4	4	4	3	4	4	3	4
SiO <sub>2</sub>	33.20	33.06	33.54	33.85	33.25	33.15	32.96	32.82	32.52	32.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.91	19.19	18.27	20.11	20.55	17.78	17.71	17.73	17.68	17.70
FeO	3.64	3.61	3.61	4.94	4.24	11.40	11.41	11.39	11.37	11.42
MnO	0.36	0.42	0.48	0.53	0.31	0.57	0.60	0.58	0.59	0.61
MgO	33.94	33.63	31.17	30.02	30.15	27.65	27.5	27.48	27.46	27.63
Сумма	89.05	89.97	87.07	89.18	88.50	90.55	90.18	90.00	89.62	90.12
Кристаллохимические коэффициенты										
Si	6.34	6.36	6.27	6.60	6.30	6.61	6.55	6.52	6.44	6.51
Al(VIII)	0.35	0.53	0.29	0.86	0.60	0.70	0.63	0.59	0.50	0.59
Al(XII)	1.66	1.64	1.73	1.40	1.70	1.39	1.45	1.48	1.56	1.49
Fe	0.58	0.58	0.56	0.79	0.67	1.90	1.90	1.89	1.88	1.90
Mn	0.06	0.07	0.08	0.09	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Mg	9.66	9.64	8.69	8.25	8.52	8.22	8.15	8.13	8.10	8.19
Кристаллохимические характеристики										
ΣAl	2.01	2.17	2.02	2.26	2.29	2.09	2.08	2.07	2.06	2.07
Fe/Σ <sub>Fe+Mg</sub>	0.06	0.05	0.06	0.08	0.07	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
Fe+Mg	10.24	10.22	9.25	9.04	8.96	10.12	10.05	9.61	9.98	10.09
Al <sup>IV</sup> cor	1.70	1.68	1.77	1.46	1.75	1.52	1.57	1.61	1.69	1.62
T, °C	241	255	213	230	237	223	224	226	230	228

*Примечание:* расчет температур проводился по формуле McDowell, Elders, 1980.

## Аксессорные минералы

Аксессорные минералы представлены цирконом, апатитом, рутилом (лейкоксеном?), а также монацитом и ксенотитом (Рисунок 4.6). Отмечены во всех разновидностях окорудноизмененных пород, представленных на изучаемых месторождениях, а именно в кварц-хлорит-серицитовых, в кварц-серицитовых и кварц-хлоритовых разностях, и являются типоморфными минералами кислых вулканитов, а именно туфов кислого состава и туфопесчаников, по которым развивались окорудные метасоматиты.

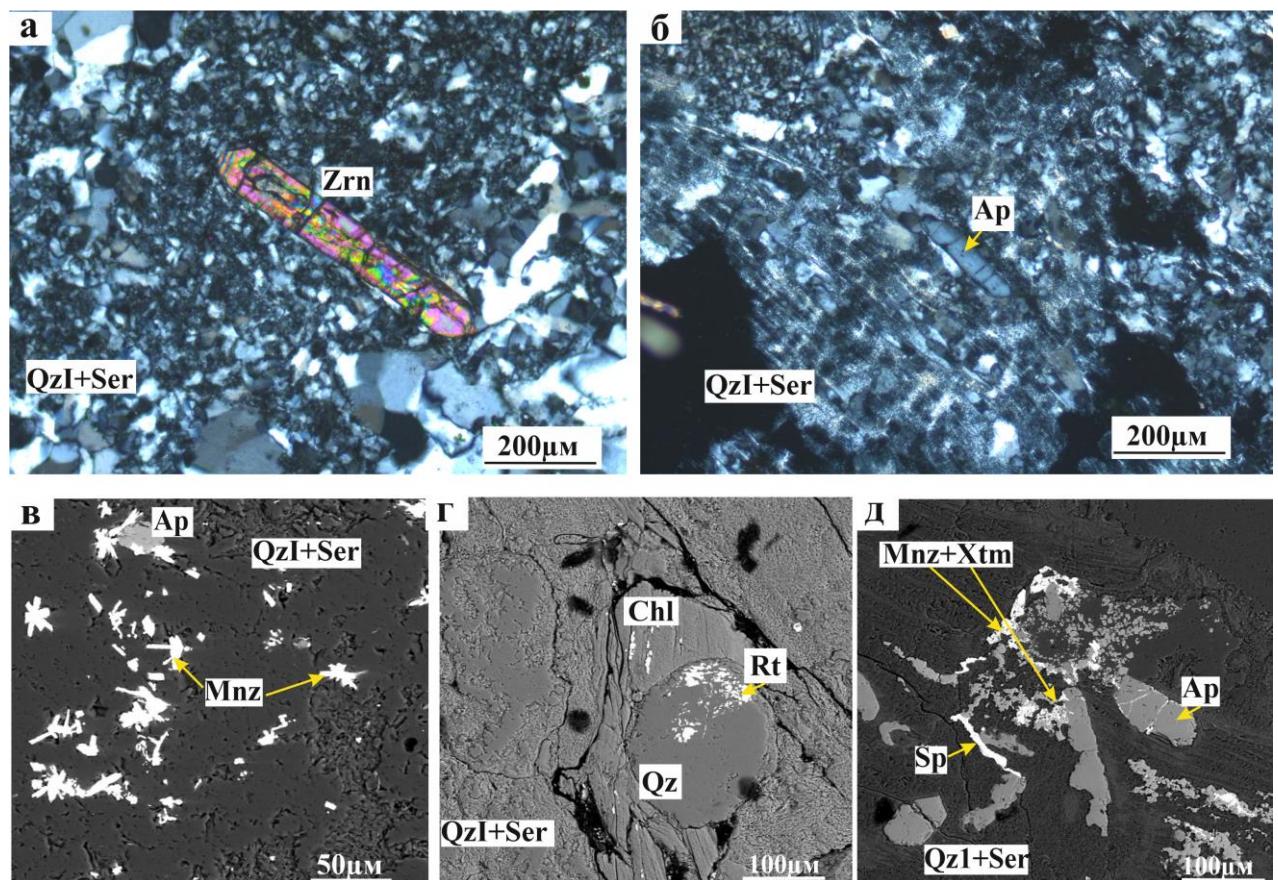


Рисунок 4.6 – Характер распределения акцессорной минерализации в окорудных породах: а – идиоморфное, дипирамидальное зерно циркона; б – призматическое зерно апатита в общей серицит-кварцевой массе; в – игольчатые обособления монацита среди кварц-серицитовой массы; г – зерно хлорита, в центральной его части округлое порфиробластовое зерно кварца первого типа в ассоциации с рутилом (лейкоксеном?); д – обособления редкоземельной минерализации, развивающиеся по трещинкам в апатите. Снимки а и б получены на поляризационном микроскопе, при скрещенных николях; в-д снимки, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме обратно-отраженных электронов (BSE-детектор).

Примечание Ap – апатит, Mnz – монацит; Qz – кварц; Qz I – кварц гидротермально-метасоматический первой генерации; Qz II – кварц гидротермально-метасоматический второй генерации; Rt – рутил; Ser – серицит; Xtm – ксенотит; Zrn – циркон.

Циркон отмечается в виде идиоморфных – короткостолбчатых, дипирамидальных, реже изометричных зерен или их обломков в общей массе породы (Рисунок 4.6 а),

размером от 0.002 до 0.50 мм. В химическом составе цирконов, как Зареченского, так и Стрижковского месторождений отмечается постоянная примесь  $\text{HfO}_2$ : для Зареченского месторождения от 1.32 до 1.53 масс. %, для Стрижковского от 1.42 до 1.70 масс. % (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Химический состав циркона Зареченского и Стрижковского месторождение, результаты в масс. %

Кол-во зерен	Зареченское месторождение (образцы 113р.-017, 113р.-018, 123р.-022, 113р.-024, 113р.-025)					Стрижковское месторождение (образцы 12Стр.-009, 12Стр.-011, 12Стр.-015, 11Стр.-021, 11Стр.-023)				
	3	2	3	4	3	2	3	3	3	3
$\text{SiO}_2$	32.02	32.21	32.18	32.08	31.99	32.29	32.41	32.29	32.53	32.44
$\text{ZrO}_2$	66.22	66.11	66.09	66.31	66.31	66.16	65.80	66.13	65.66	65.87
$\text{HfO}_2$	1.32	1.56	1.47	1.53	1.39	1.42	1.69	1.51	1.73	1.70
Сумма	99.56	99.98	99.74	99.92	99.69	99.87	99.90	99.93	99.92	100.01

*Anatit* встречается в основном в виде идиоморфных, хорошо образованных одиночных призматических зерен в серицит-кварцевом агрегате (Рисунок 4.6 б). Размер зерен апатита 0.01 до 0.25 мм. По химическому составу апатиты Зареченского и Стрижковского месторождений относятся к фторапатиту, с содержанием F 4.73–5.71 масс. % (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Химический состав апатита Зареченского и Стрижковского месторождение, результаты в масс. %

Кол-во зерен	Зареченское месторождение (образцы 113р.-017, 123р.-022, 113р.-024, 113р.-025)				Стрижковское месторождение (образцы 12Стр.-009, 12Стр.-011, 12Стр.-015, 11Стр.-023)			
	3	3	3	3	3	3	3	3
F	5.10	4.88	4.73	5.36	5.71	4.78	4.99	5.56
$\text{P}_2\text{O}_5$	42.48	42.08	41.23	41.38	42.11	41.87	41.11	41.44
Cl	0.26	0.23	0.32	0.33	0.28	0.24	0.32	0.34
CaO	52.18	52.48	53.41	53.47	52.82	52.94	53.88	52.58
Сумма	100.02	99.67	99.69	100.54	100.92	99.83	100.03	100.19

*Rutil* (лейкоксен) в виде столбчатых, часто несколько изогнутых зерен, размером от 0.001 до 0.15 мм, зачастую образует тонкозернистые агрегаты (Рисунок 4.6 г), часто в ассоциации с хлоритом и гидротермально-метасоматическим кварцем (кварц I). В химическом составе рутила, в качестве примеси отмечаются  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Для рутила

Зареченского месторождения типохимической является примесь  $Fe_2O_3$  до 0.6 масс. %, для рутила Стрижковского месторождения примесь  $Nb_2O_5$  до 1.5 масс. %.

### ***Редкоземельная минерализация***

Развита редкоземельная минерализация как в кварц-серицитовых породах, кварц-хлорит-серицитовых, и наименее всего в кварц-хлоритовых породах, отсутствует в окварцованных алевролитах (микрокварцитах).

*Монацит*, более распространен, чем ксенотит, образует таблитчатые, призматические, реже изометричные зерна, а также сплошные зернистые агрегаты, в некоторых образцах можно встретить сростки короткопризматических зерен, образующих подобие игольчатых или звездчатых агрегатов размером 0.015 – 0.22 мм (Рисунок 4.6 в).

Распределение редкоземельной минерализации неравномерное, зернистые скопления, а также единичные зерна отмечаются как в межзерновом пространстве кварц-серицитовой матрицы, так и по границе между зернами пирита и кварц-серицитового агрегата, а также в виде тонкозернистых агрегатов, образующих прожилки, развивающихся в межзерновом пространстве апатита.

*Ксенотит* образует в основном тонкозернистые массы (Рисунок 4.6 д), весьма редко единичные зерна призматического облика, в ассоциации с монацитом и апатитом. Размер зерен монацита и ксенотита колеблется в пределах 0.001 – 0.12 мм.

В химическом составе монацита и ксенотита оклорудноизмененных пород Зареченского и Стрижковского месторождений наблюдаются некоторые отличия. Так, для монацита Зареченского месторождения отмечается присутствие примеси  $ThO_2$  от 11.35 % до 22.50 % (среднее 16.9 масс. %) и отсутствие примеси  $Al_2O_3$ , в то время как для монацита Стрижковского месторождения примесь  $ThO_2$  не характерна, а  $Al_2O_3$  варьирует от 0.8 до 1.86 масс. %, со средним содержанием 1.3 масс. %.

В химическом составе ксенотита Стрижковского месторождения в количествах 0.98 – 1.81 масс. % присутствуют оксиды тория ( $ThO_2$ ), урана ( $UO_3$ ) и гольмия ( $Ho_2O_3$ ), в то время как для ксенотита Зареченского месторождения наличие этих оксидов не характерно.

Таблица 4.4 – Химический состав монацита и ксенотима Зареченского и Стрижковского месторождение, результаты в масс. %

Компонент Минерал	Зареченское месторождение		Стрижковское месторождение	
	Монацит	Ксенотим	Монацит	Ксенотим
Кол-во зерен	8	7	8	7
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	27.4	–	35.09	–
$\text{La}_2\text{O}_3$	12.40	–	19.23	–
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	9.30	–	10.13	–
$\text{Y}_2\text{O}_3$	–	48.80	–	52.49
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	–	2.70	–	3.07
$\text{P}_2\text{O}_5$	28.5	32.2	31.43	27.42
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	–	3.9	–	3.21
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	–	5.8	–	5.12
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	–	0–2.0	–	0.77
$\text{Er}_2\text{O}_3$	–	0–3.9	–	3.48
$\text{ThO}_2$	16.9	–	–	1.81
$\text{UO}_3$	–	–	–	1.59
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	–	–	–	0.97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	–	–	1.31	–
$\text{SO}_3$	1.52	–	0.80	–
$\text{CaO}$	1.90	0–1.2	0.70	–
$\text{SiO}_2$	3.09	–	1.84	–
Сумма	100.21	99.70	99.63	99.89

### ***Рудная минерализация***

Рудные минералы в изученных породах развиты незначительно, как правило присутствуют в количестве 1 – 7 об. % породы. Представлены (в порядке распространения): пиритом (наиболее распространён), сфалеритом, халькопиритом и галенитом (Рисунок 4.2 ж-и).

*Пирит I*, наибольшее его количество (до 7 об. %) отмечается в окорудноизмененных породах лежачего бока месторождений. Зерна, как правило, идиоморфные (рисунок 4.2 ж, з), кубического габитуса, нередко со штриховкой на гранях, размер их варьирует от 0.025 до 2 мм.

Отмечаются некоторые различия в морфологии зерен пирита метасоматитов изученных месторождений. Так, для окорудноизмененных пород Стрижковского месторождения характерны пириты преимущественно кубического габитуса, реже, и в основном ближе к рудным телам, отмечаются зерна пентагондодекаэдрического габитуса.

В окорудноизмененных породах Зареченского месторождения встречаются пириты кубического габитуса, реже зерна, характеризующиеся комбинацией куба и октаэдра, а также комбинацией пентагондодекаэдра с кубом. Типоморфным признаком пирита окорудных метасоматитов является наличие параллельной штриховки на гранях зерен, однако иногда можно встретить и штриховку послойного роста граней, которая отмечается в основном для кристаллов комбинации куба и октаэдра, реже для пентагондодекаэдрических зерен.

Часто пирит окорудных метасоматитов раздроблен и разбит прожилками гидротермально-метасоматического кварца (кварца II генерации), также можно наблюдать случаи частичного замещения пирита более поздними сульфидами (преимущественно сфалеритом Ia и галенитом I), образующими коррозионную структуру.

В пирите окорудных пород Стрижковского месторождения отмечается непостоянная примесь Ni до 0.3 масс. %.

*Сфалерит, халькопирит, галенит* образуют весьма редкую рассеянную вкрапленность преимущественно в кварц-серicitовых разностях окорудных метасоматитов (Рисунок 4.2 з, и), слагают, как правило, до 1 – 2 об. % породы. Размер обособлений сульфидов варьирует от 0.001 – 0.15 мм.

Также, в окорудных породах отмечается *барит I*, который имеет крайне ограниченное распространение, и отмечен лишь в метасоматитах лежачего бока, образованным по туфам кислого состава, в виде единичных обособлений в ассоциации с сульфидными минералами. Размер его обособлений колеблется от 0.003 до 0.08 мм. В химическом составе барита отмечается наличие примеси Со до 0.12 масс. %.

## 4.2 Петрогохимическая характеристика пород

Основными петрогенными окислами изученных пород, по данным рентгенофлюоресцентного анализа, являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , в меньшей степени  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  (Таблица 4.2). Формационная принадлежность изученных метасоматитов по соотношению основных петрогенных элементов ( $\text{K, Na / Fe, Mg, Ca / Al, Si}$ ) представлена на диаграмме (Рисунок 4.7), где точки попадают в поле березиты – вторичные кварциты.



Рисунок 4.7 – Положение окорудных метасоматитов изученных барит-полиметаллических месторождений на диаграмме гидротермально-метасоматических формаций по характерным петрогенным элементам (Рундквист Д.В., Павлова И.Г., 1975). Примечание: гидротермально-метасоматические формации: Арг – аргиллизиты, Бер – березиты, Вт. кв. – вторичные кварциты, Гр – грейзены, Гумб – гумбеиты, Карб – карбонатиты, Пр – пропилиты, Серп – серпентиниты, Ск – скарны магнезиальные и известковистые, Т-хл – турмалин-хлоритовые метасоматиты, Фелд – фельдшпатолиты, Фен – фениты, Ур – уралиты (метасоматические амфиболиты).

На основании данных рентгенофлюоресцентного анализа туфов нижнемельничной подсвиты и развивающимся по ним окорудноизмененным породам (метасоматитам Зареченского и Стрижковского месторождений) (Таблица 4.5) был произведен подсчет баланса привноса-выноса вещества. Расчет был произведен по методу В.А. Рудника (Казицин, 1968) (Таблицы 4.6–4.9).

Как следует из результатов химических анализов и их петрохимических пересчетов, метасоматические изменения вмещающих туфов кислого состава, как на Зареченском, так и на Стрижковском месторождениях, привели к достаточно значительному выносу кальция (-92.3%), титана (-80.00 – -90.00%), магния (-73.00 – -78.8%), марганца (-50.00 – -100%), алюминия (-19.71 – -24.17%), натрия (-1.67 – -8.85%). Высокая миграционная способность титана и алюминия, вероятно, связана с щелочным характером ранних растворов, до их эволюции в кислотные.

В то же время наблюдается существенный привнос в зону метасоматоза железа (60.22–71.42 %), калия (11.90–33.30 %) и кремния (9.01–17.6 %). Привнос количества железа, очевидно, связан с кристаллизацией пирита, а также, частично, с появлением в

метасоматитах железистого хлорита. Привнос калия повлиял на серицитизацию оклорудных пород, а рост содержания оксида кремния обусловил интенсивное окварцевание оклорудных пород.

По данным атомно-абсорбционного анализа содержания золота в изученных породах варьируют от 0.01 до 0.38 г/т, содержания серебра от 0.4 до 2.7 г/т (приложение таблица А 3).

Таблица 4.5 – Петрохимический состав окорудноизмененных пород Стрижковского и Зареченского барит-полиметаллических месторождений (масс. %).

№ п.п	Номер пробы	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	П.п.п.	Сумма
<i>Стрижковское месторождение</i>																		
1	12M <sub>3</sub> -083	77.60	0.19	12.88	2.52	0.02	0.65	0.12	<0.1	3.85	0.05	0.13	0.18	0.01	<0.01	0.02	1.91	100.21
2	12M <sub>3</sub> -157	77.40	0.20	12.57	2.49	0.02	0.59	0.13	<0.1	3.91	0.05	0.11	0.19	0.01	<0.01	0.02	1.89	99.61
3	13M <sub>3</sub> -128	81.00	0.10	6.96	6.98	0.09	2.20	0.12	<0.1	1.53	0.03	0.04	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.78	100.05
4	14M <sub>3</sub> -180	81.30	0.11	10.02	4.01	0.04	0.34	0.07	<0.1	2.93	0.02	0.07	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	1.55	100.54
5	14M <sub>3</sub> -181	71.30	0.16	11.92	4.28	0.11	6.21	0.12	<0.1	1.78	0.04	0.13	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	3.29	99.84
Среднее		77.80	0.10	10.40	4.40	0.10	2.40	0.10	0.10	2.50	0.03	0.10	0.20	0.01	0.01	0.01	1.90	100.2
<i>Зареченское месторождение</i>																		
6	12M <sub>4</sub> -012	74.50	0.20	11.81	1.97	0.03	3.98	0.14	<0.1	3.43	0.05	0.38	0.41	0.01	<0.01	0.01	3.10	100.50
7	12M <sub>4</sub> -014	74.30	0.20	11.78	2.39	0.06	5.67	0.13	<0.1	2.28	0.04	0.08	0.44	0.01	<0.01	0.01	2.94	100.36
8	14M <sub>4</sub> -016	77.00	0.23	13.35	1.20	0.02	1.47	0.14	<0.1	3.99	0.05	0.13	0.31	0.01	<0.01	0.01	1.97	99.87
9	14M <sub>4</sub> -017	80.20	0.14	7.75	2.43	0.07	5.02	0.15	<0.1	1.43	0.05	0.50	0.58	0.01	<0.01	0.01	2.00	100.28
10	14M <sub>4</sub> -018	71.20	0.28	13.50	3.17	0.12	3.24	0.14	0.09	4.11	0.04	0.17	0.37	<0.01	<0.01	0.01	2.97	99.42
11	14M <sub>4</sub> -020	46.00	0.11	8.83	24.17	0.08	3.38	0.16	0.06	4.91	0.04	0.64	0.31	0.01	<0.01	<0.01	11.51	100.24
12	14M <sub>4</sub> -023	45.70	0.10	8.78	24.12	0.07	3.36	0.16	0.05	4.93	0.04	0.67	0.32	0.01	<0.01	<0.01	11.48	99.82
13	14M <sub>4</sub> -027	45.90	0.11	8.89	23.97	0.08	3.33	0.17	0.06	4.89	0.05	0.65	0.31	0.01	<0.01	<0.01	11.53	99.98
14	14M <sub>4</sub> -028	78.30	0.17	11.08	2.81	0.01	0.83	0.14	<0.1	3.33	0.05	0.12	0.23	<0.01	<0.01	0.01	2.48	99.61
Среднее		71.20	0.20	11.00	6.00	0.10	3.30	0.10	0.10	3.30	0.05	0.30	0.40	0.01	0.01	0.01	4.00	100.00

\* все железо как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Содержание петрогенных элементов определялось рентгенофлюоресцентным методом в аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Таблица 4.6 – Средний химический состав туфов нижнемельничной подсвиты и метасоматитов изученных барит-полиметаллических месторождений в пересчете по В. А. Руднику.

Компонент	Массовая доля Р, %			Массовая доля Р, приведенная к 100 %		
	туфы нижнемельничной подсвиты	метасоматиты Зареченского месторождения	метасоматиты Стрижковского месторождения	туфы нижнемельничной подсвиты	метасоматиты Зареченского месторождения	метасоматиты Стрижковского месторождения
SiO <sub>2</sub>	64.30	71.20	77.80	64.20	71.05	77.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.75	11.00	10.40	13.72	10.95	10.35
MgO	11.26	3.30	2.40	11.22	3.26	2.40
Na <sub>2</sub> O	0.82	0.10	0.10	0.82	0.10	0.10
K <sub>2</sub> O	2.24	3.30	2.50	2.20	3.30	2.50
CaO	0.94	0.10	0.10	0.94	0.10	0.10
TiO <sub>2</sub>	1.00	0.20	0.10	1.00	0.20	0.10
MnO	0.08	0.10	0.10	0.08	0.10	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.74	6.00	4.40	1.73	5.90	4.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00
ППП	3.80	4.00	1.90	3.33	2.00	2.00
Сумма	100.12	100.00	100.20	100	100	100

Таблица 4.7 – Расчет количества атомов в стандартном объёме массы вещества и количества атомов элементов в геометрическом объёме породы в туфах и метасоматитах.

N(i)v						F(i)v					
туфы		метасоматиты Зареченского месторождения		метасоматиты Стрижковского месторождения		туфы		метасоматиты Зареченского месторождения		метасоматиты Стрижковского месторождения	
катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион
166.69	333.39	193.63	387.26	211.63	423.26	16.89	33.79	18.76	37.51	20.50	41.00

Окончание таблицы 4.7

N(i)v						F(i)v					
туфы		метасоматиты Зареченского месторождения		метасоматиты Стрижковского месторождения		туфы		метасоматиты Зареченского месторождения		метасоматиты Стрижковского месторождения	
катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион
41.99	62.98	35.19	52.79	33.26	49.89	4.25	6.38	3.41	5.11	3.22	4.83
43.43	43.42	13.25	13.25	9.59	9.59	4.40	4.40	1.29	1.29	0.93	0.93
4.13	2.06	0.52	0.26	0.53	0.26	0.42	0.21	0.05	0.05	0.05	0.02
7.35	3.67	11.48	5.74	8.69	4.34	0.74	0.37	1.11	0.55	0.84	0.42
2.61	2.61	0.29	0.29	0.29	0.29	0.26	0.26	0.03	0.03	0.03	0.03
1.95	3.90	0.41	0.82	0.20	0.41	0.20	0.39	0.04	0.08	0.02	0.04
0.17	0.17	0.23	0.23	0.23	0.23	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
3.40	5.07	12.29	18.43	9.00	13.51	0.34	0.51	1.19	1.78	0.87	1.31
0.22	0.55	0.29	0.57	0.00	0.00	0.02	0.05	0.02	0.05	0.00	0.00
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
271.94	475.86	267.57	479.70	273.47	501.84	27.56	46.41	25.92	46.47	26.49	48.62

Примечание: N(i)v – количество атомов в стандартном объёме массы вещества; F(i)v – количество атомов элементов в геометрическом объёме породы.

Таблица 4.8 – Баланс вещества при переходе туфов нижнемельничной подсвиты в метасоматиты в пределах изученных барит-полиметаллических месторождений (по количеству атомов в стандартном объеме массы вещества).

Компонент	N(i)v							
	Туфы	метасоматиты		Абсолютная разность привнос (+) / вынос (-) элементов		в %		
		Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение	Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение	Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение	
Si	166.69	193.63	211.63	+26.94	+44.94	+13.91	+21.23	
Al	41.99	35.19	33.26	-6.79	-8.73	-16.17	-20.79	

Окончание таблицы 4.8

Mg	43.42	13.19	9.59	-30.17	-33.83	-69.48	-77.91
Na	4.13	0.52	0.53	-3.60	-3.60	-87.16	-87.6
K	7.35	11.48	8.69	+4.12	+1.34	+35.88	+15.42
Ca	2.61	0.29	0.29	-2.32	-2.32	-88.88	-88.88
Ti	1.95	0.41	0.20	-1.54	-1.75	-78.97	-89.74
Mn	0.17	0.23	0.23	-0.05	-0.05	-29.41	-29.41
Fe	3.38	12.29	9.01	+8.91	+5.63	+72.49	+62.48
P	0.22	0.23	0.00	-0.01	-0.02	-4.54	-9.10
сумма	271.94	267.57	273.48	-	-	-	-

Таблица 4.9 – Баланс вещества при переходе туфов нижнемельничной подсвиты в метасоматиты в пределах изученных барит-полиметаллических месторождений (по количеству атомов элементов в геометрическом объёме породы).

Компонент	Туфы	F(i)v					
		метасоматиты		Абсолютная разность		в %	
		Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение	Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение	Зареченское месторождение	Стрижковское месторождение
Si	16.90	18.76	20.52	+1.86	+3.61	+9.91	+17.60
Al	4.26	3.41	3.22	-0.84	-1.03	-19.71	-24.17
Mg	4.40	1.28	0.93	-3.11	-3.47	-73.00	-78.80
Na	4.18	0.05	0.05	-0.07	-0.37	-1.67	-8.85
K	0.74	1.11	0.84	+0.367	+0.1	+33.30	+11.90
Ca	0.26	0.03	0.03	-0.24	-0.24	-92.30	-92.31
Ti	0.20	0.04	0.02	-0.16	-0.18	-80.00	-90.00
Mn	0.01	0.02	0.02	-0.05	-0.005	-	-50.00
Fe	0.34	1.19	0.88	+0.85	+0.53	+71.42	+60.22
P	0.02	0.02	0.00	0.00	-0.02	0.00	-100

Микроэлементный состав туфов и развитым по ним оклорудноизмененным породам по данным ICP-MS приведен в приложении (приложение А.2). Графическое отображение сравнения в распределении микроэлементного состава редких и редкоземельных элементов, исходных пород и метасоматитов приведено на спайдер-диаграммах (Рисунок 4.8).

Характер спектров по конфигурации и общему уровню содержаний в изучаемых породах практически идентичен, отличие прослеживается лишь в количественном порядке содержания микроэлементов. В целом, отмечается нисходящая конфигурация графика от крупноионных лиофильных элементов (LILE) к редкоземельным (РЗЭ). Туфы и метасоматические породы относительно состава примитивной мантии обогащены Ba, U, La, Nd, Sm, Gd; и обеднены Rb, Th (для метасоматитов), Nb, Ta, Sr, Zr, Ti, Y. Спектры распределения РЗЭ демонстрируют выраженный отрицательный пик Eu.

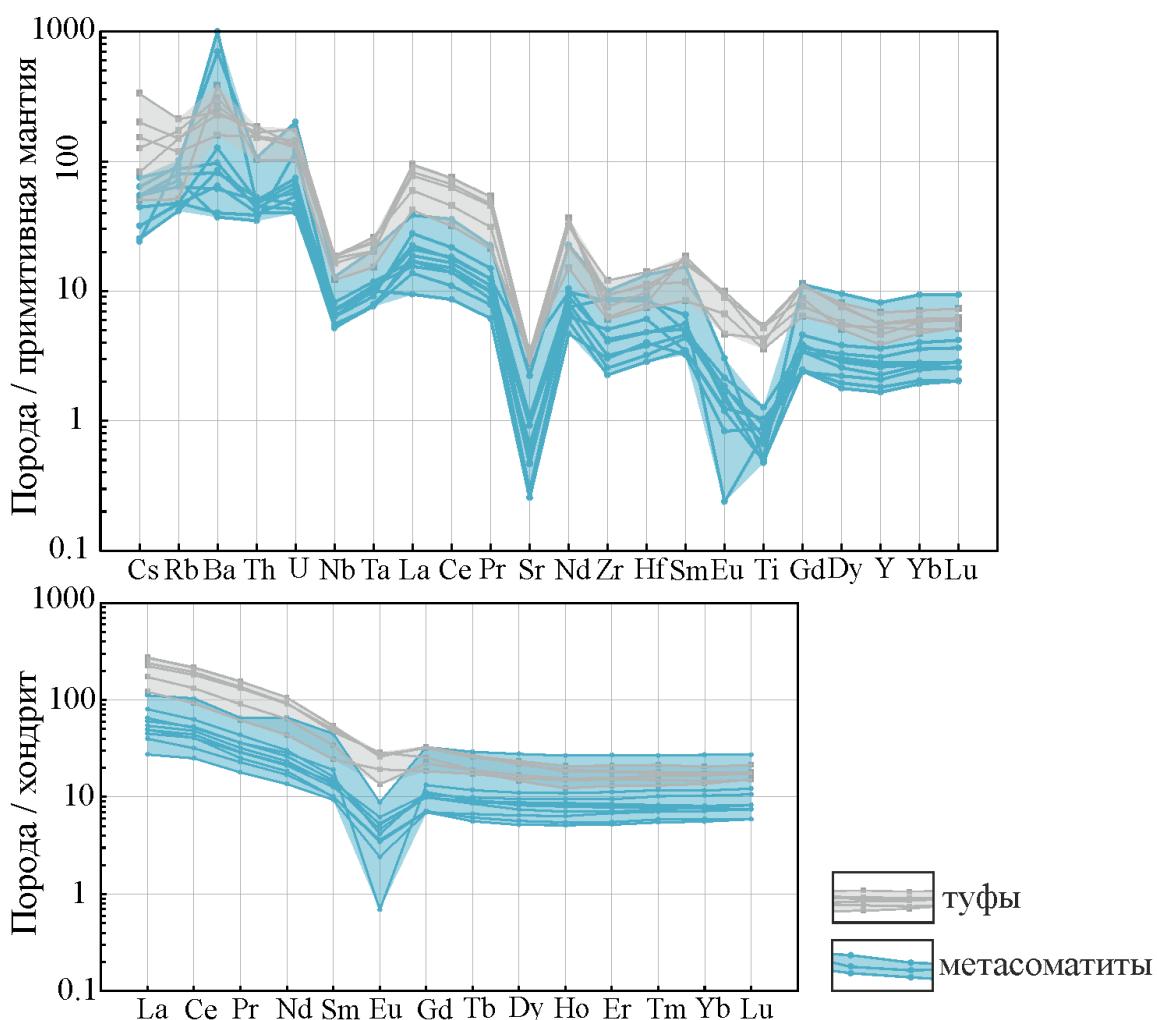


Рисунок 4.8 – Спектры распределения микроэлементов в туфовой пачке нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2mn_1}$ ) и образованных по ним метасоматитов: а – мультиэлементная спайдер-диаграмма; б – распределение РЗЭ в туфах и метасоматитах. Нормирование производилось по примитивной мантии и хондруту (Sun, McDonough, 1989).

Общий геохимический профиль с точным набором вышеперечисленных положительных и отрицательных пиков является полностью схожим с геохимией вулканических и субвулканических образований раннего и среднего девона, широко развитых в пределах Змеиногорского рудного района, результаты которой довольно детально изложены в работе (Семиряков, 2023).

В целом можно отметить, что у изученных туфов и метасоматитов весьма схожий тренд в распределении редких и редкоземельных элементов, но с разницей их содержания на порядок. Исключение составляет лишь барий, содержание которого в метасоматитах возрастает в несколько раз относительно туфов, что связано с присутствием собственной минеральной фазы (барита) в окорудных породах (типоморфный минерал руд на изучаемых объектах).

На хондрит-нормализованных трендах распределения РЗЭ как туфов, так и метасоматитов отмечается нисходящий тренд распределения РЗЭ от легких к тяжелым, а также количественное преобладание всех РЗЭ в туфах относительно метасоматитов. Вынос РЗЭ в результате метасоматического процесса, является результатом их высокой подвижности в кислой среде минералообразования, при этом европиевая отрицательная аномалия в метасоматитах – хороший индикатор кислой системы (Сазонов и др., 2009).

Для туфов и метасоматитов Змеиногорско-Зареченского рудного была рассчитана величина торий-уранового отношения (Th/U). Для туфов данный показатель характеризуется значениями от 3.80 до 4.98 (среднее 4.60), для окорудных метасоматитов от 1.20 до 4.64 (среднее 3.10).

В изученных породах наблюдается изменение величины торий-уранового отношения от исходных пород к метасоматитам, выражющееся в уменьшении значений данного показателя от 4.6 (туфы) до 3.1 (метасоматиты), что весьма характерно для гидротермального метасоматического процесса.

Величина Th/U для формации кварц-серийт-пиритовых пород по данным (Арбузов, Рихванов, 2009) не превышает 1.5, за исключением метасоматитов, образованных по щелочным магматическим породам (Th/U до 3). Для формации вторичных кварцитов такой показатель несколько выше ( $>2.5$ ), и иногда накопление урана и тория в них может достигать рудных концентраций.

Th/U=3.1 в окорудных метасоматитах Змеиногорско-Зареченского рудного поля превышает таковое для типичных в формационном отношении кварц-серийт-пиритовых пород почти в 2 раза, вероятнее всего это можно связать с предполагаемой двукратной проработкой исходных пород гидротермальными растворами, а именно первоначальным окварцеванием, а затем последующим воздействием гидротермальных растворов на уже

окварцованные породы и формированием хлорит-серицит-кварцевых околоврудных метасоматитов.

Обращает на себя внимание присутствие лантаноидов в туфах и в метасоматитах, которые также можно использовать для получения генетической информации, а именно можно судить об источнике лантаноидов и иттрия во флюиде по величине отношения иттрия к гольмию ( $Y/Ho$ ), имеющим близкие ионные радиусы и электроотрицательность (Bau, 1996).

Значения  $Y/Ho$  в туфах и метасоматитах довольно близки и отвечают мантийному источнику (Рисунок 4.9.).

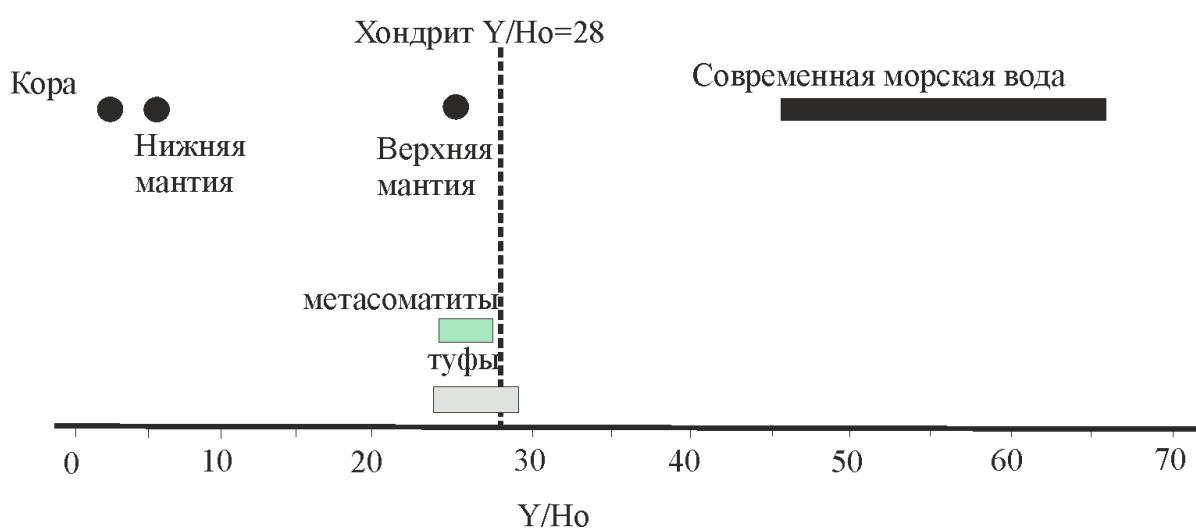


Рисунок 4.9 – Величина отношения  $Y/Ho$  в туфах и метасоматитах Змеиногорско-Зареченского рудного поля. Значения  $Y/Ho$  в хондрите, коре, верхней и нижней мантии и современной океанической воде по (Bau, Dulski, 1995).

#### 4.3 Изотопно-геохронологическое датирование околоврудных пород

Изотопно-геохронологическое датирование околоврудных метасоматитов было проведено с целью установления геологического времени, определяющего начало действия гидротермальных систем в пределах Змеиногорско-Зареченского рудного поля, которое приводило к формированию месторождений и рудопроявлений барит-полиметаллической субформации. Для этого из серицит-кварцевых метасоматитов (характеристика представлена в главе 4) были отобраны монофракции серицита, образующего серицит-кварцевый агрегат, поскольку именно этот минерал содержит калий, как необходимый элемент для выявления  $^{40}Ar/^{39}Ar$ .

Серицит из окорудноизмененных пород (метасоматитов) был отобран из образцов Стрижковского (12Стр-083, 12Стр-128, 12Стр-180) и Зареченского (12Зр-016, 12Зр-017, 14Зр-028) месторождений. Поскольку на Змеиногорском месторождении окорудноизмененные породы не имеют выходов на поверхность существующего карьера, и не сохранились в фондах Рудно-Алтайской экспедиции, было принято решение об изучении серицита из измененных рудовмещающих и подстилающих пород (12Зм-117, 14Зм-135, 14Зм-136), обнажения которых доступны для изучения в карьере Большого разноса.

Все изученные образцы, в количестве 9 штук, характеризуются устойчивым возрастным плато и минимальным Ca/K отношением.

Поскольку температуры закрытия изотопной системы слюд сопоставимы с температурами гидротермальных преобразований (Травин, 2016), то полученные датировки должны соответствовать времени образования исследуемого минерала, а именно в нашем случае серицитам окорудных, рудовмещающих и подстилающих пород.

Таким образом, в изученных образцах серицитов Стрижковского месторождения отмечается от 3 до 7 ступеней и от 68.9 до 95% выделенного  $^{40}\text{Ar}^*$ , значения возраста при этом варьируют от  $408.7 \pm 5.0$  млн. лет до  $386.6 \pm 3.0$  млн. лет (Рисунок 4.10.).

Монофракции серицита Зареченского месторождения имеют от 3 до 6 ступеней в выделенных плато, и имеют от 50 до 87% выделенного  $^{40}\text{Ar}^*$ , значения возраста при этом варьируют от  $407.1 \pm 3.4$  млн. лет до  $402.8 \pm 3.3$  млн. лет (Рисунок 4.10.).

Серицит из рудовмещающих и подстилающих пород Змеиногорского месторождения имеет плато из 2 – 5 ступеней, и 71 – 90 % выделенного  $^{40}\text{Ar}^*$ , значения возраста при этом варьируют от  $436.3 \pm 5.3$  млн. лет до  $331.1 \pm 4.0$  млн. лет (Рисунок 4.10.).

Анализ полученных  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировок позволяет выделить четыре этапа (Рисунок 4.11) формирования серицита из окорудных метасоматитов, рудовмещающих и подстилающих пород, которые так и иначе связаны с определенными геологическими событиями в пределах Змеиногорского рудного района (Bestemianova, 2021).

Первый этап, характеризуется двумя датировками подстилающих рудовмещающие породы Змеиногорского месторождения сланцев корбалихинской свиты ( $436.3 \pm 5.3$  и  $420.6 \pm 5.2$  млн. лет), которые соответствуют по геохронологической шкале, принятой ВСЕГЕИ, нижнему силуру ( $S_1$  – телический ярус) и верхнему силуру ( $S_2$ ). Стоит отметить, что на протяжении всего силура на территории Рудного Алтая, в том числе и Змеиногорского рудного района происходил завершающий этап регионального метаморфизма, результатом которого стало формирование пород зеленосланцевой фации

корбалихинской свиты ( $PZ_1kr$ ), подстилающей рудовмещающие нижнедевонские вулканогенно-осадочные породы. Поэтому данные датировки отнесены ко времени метаморфизма корбалихинской свиты.

Второй этап – начало процесса рудогенеза ( $408.7 \pm 5.0$ ;  $407.1 \pm 3.4$ ;  $404.9 \pm 3.7$ ;  $402.8 \pm 3.3$  млн. лет). Полученные датировки серицита непосредственно из окорудных метасоматитов Зареченского и Стрижковского месторождений относятся к верхней части пражского яруса и всему эмскому ярусу, длительность которого по геохронологической шкале ВСЕГЕИ составляет  $407.6 \pm 2.6$  –  $393.3 \pm 1.2$  млн. лет. По полученным результатам можно сделать вывод, о том, что, именно в этот период на исследуемой территории функционировали, эволюционирующие во времени и пространстве гидротермальные системы, которые способствовали формированию сначала окорудных метасоматитов, а затем и несущие металлоносную нагрузку, которая в свою очередь привела к формированию рудных тел изученных месторождений.

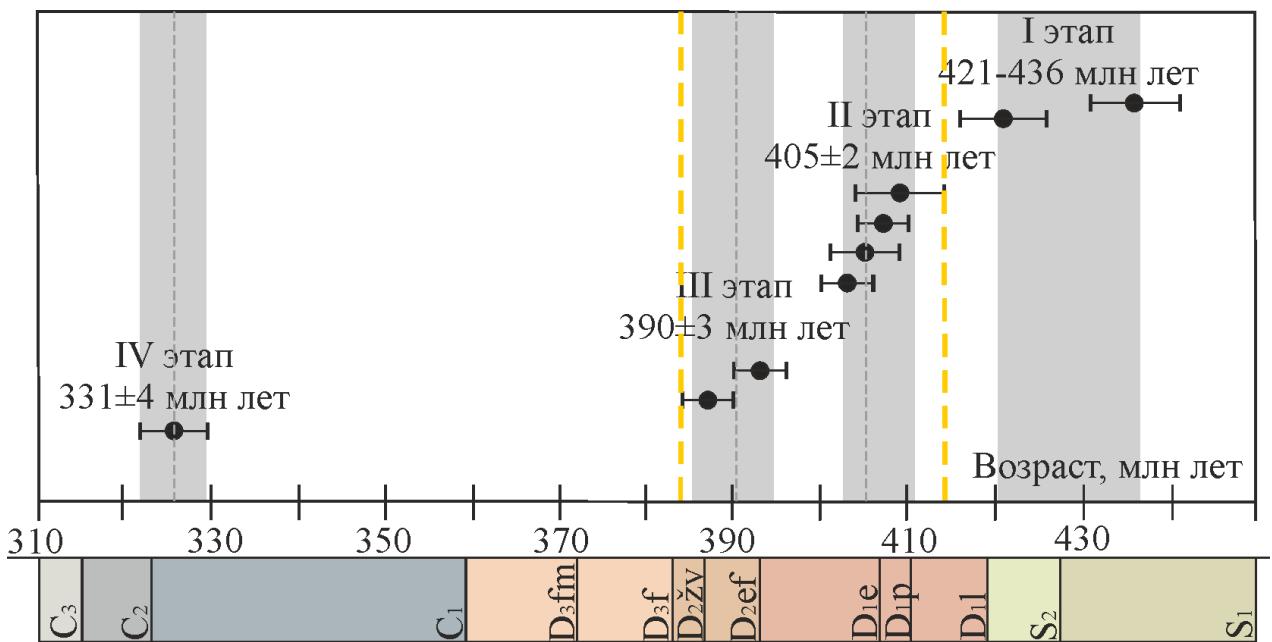


Рисунок 4.11 – Сводные результаты  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района: II и III этапы – начало функционирования и подновления гидротермальных систем.

История геологического развития территории Рудного Алтая на протяжении всего девонского времени характеризуется мощным тектоническим преобразованием и сменой циклов регрессии и трансгрессии, вспышками вулканизма, и, как следствие, формированием вулканогенно-осадочного рудовмещающего разреза.

Вероятнее всего, появление гидротермальных растворов в этот период связано с внедрением раннедевонских магматитов Алейского комплекса.

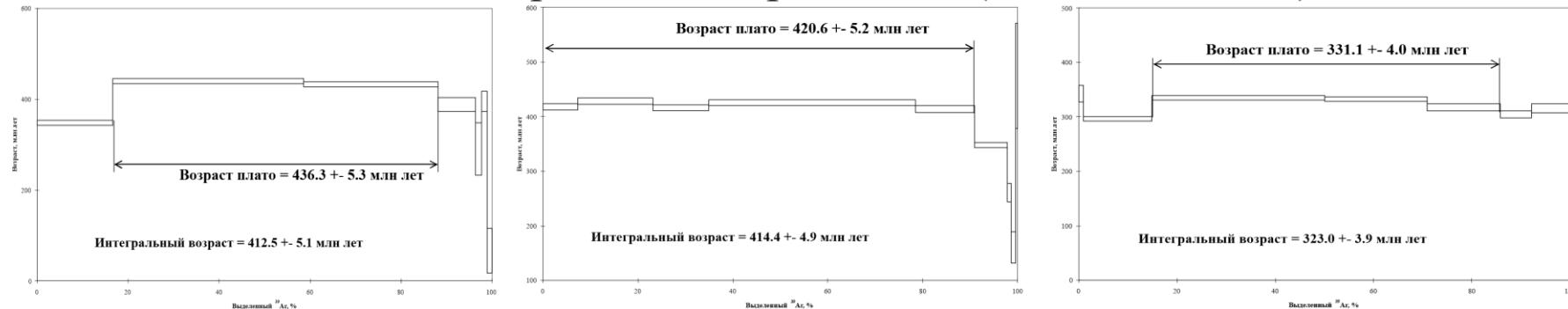
Третий этап ( $393.4 \pm 3.2$ ;  $386.5 \pm 3.0$  млн. лет) полученные датировки серицита окорудных метасоматитов приходятся на эйфельский-начало живетского ярусам, в этот период на территории Змеиногорского рудного района происходило внедрение Змеиногорского габбро-плагиогранит-лейкогранитового комплекса (384–395 млн лет, Куйбida и др., 2012), что по всей видимости вызвало подновление в гидротермальной рудообразующей системе Змеиногорско-Зареченского рудного поля.

Четвёртый этап, с одной датировкой ( $331.1 \pm 4.0$  млн. лет) серицита изrudовмещающих пород Змеиногорского месторождения, относится к нижнекаменноугольному отделу (верхняя часть визейского яруса). По всей вероятности,рудовмещающие породы претерпевали незначительные метасоматические изменения, выраженные в образовании серицита. Эти преобразования были связаны с внедрением плагиогранитов гилевского комплекса (Куйбida и др., 2013).

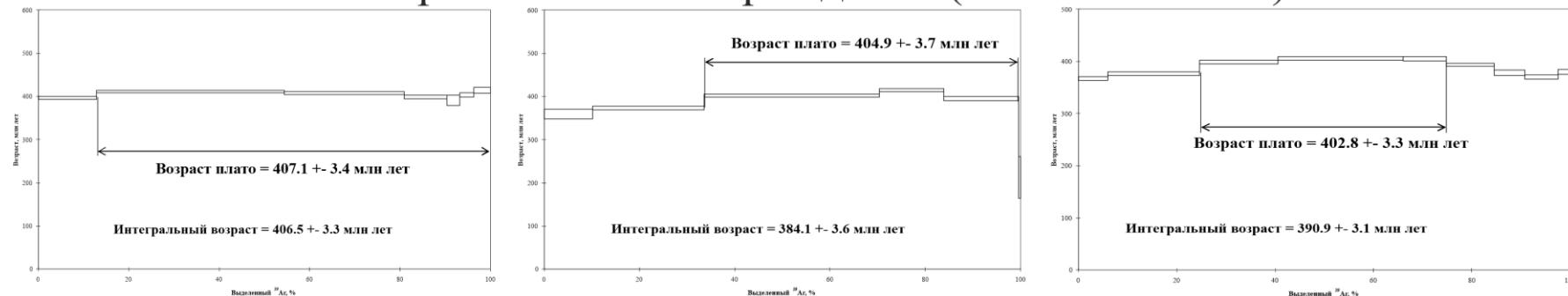
**В результате исследования окорудных метасоматитов установлено:**

- 1) Изученные месторождения характеризуются значительными ореолами развития окорудных метасоматитов. Минеральная ассоциация изученных метасоматитов представлена хлоритом (ряда клинохлор-пеннин), серицитом и кварцем, при абсолютном преобладании последнего.
- 2) При развитии процесса метасоматического замещения вулканогенно-осадочных пород раннего девона содержания K, Si, Fe увеличиваются, в то время как Ca, Ti, Mg, Na уменьшаются. Такой баланс привноса-выноса вещества свидетельствует о кислом характере гидротермальных растворов.
- 3) Рудовмещающие туфы и образованные по ним окорудные метасоматиты имеют схожий тренд в распределении РЗЭ и других элементов. В окорудных метасоматитах фиксируется существенное снижение содержаний РЗЭ по отношению к замещаемым туфам, что закономерно происходит в кислой обстановке их формирования.
- 4) Развитию окорудных пород способствовали гидротермальные растворы, функционирующие с начала пражского времени ( $408.7 \pm 5.0$  млн лет). В связи с этим начало процесса рудогенеза барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района приходится на ранний девон, и отчасти был синхронным с формированием некоторых рудовмещающих структур.

## Змеиногорское месторождение (436.3-331.1±4.0)



## Зареченское месторождение (407.1-402.8±3.0)



## Стрижковское месторождение (408.7-386.6±4.0)

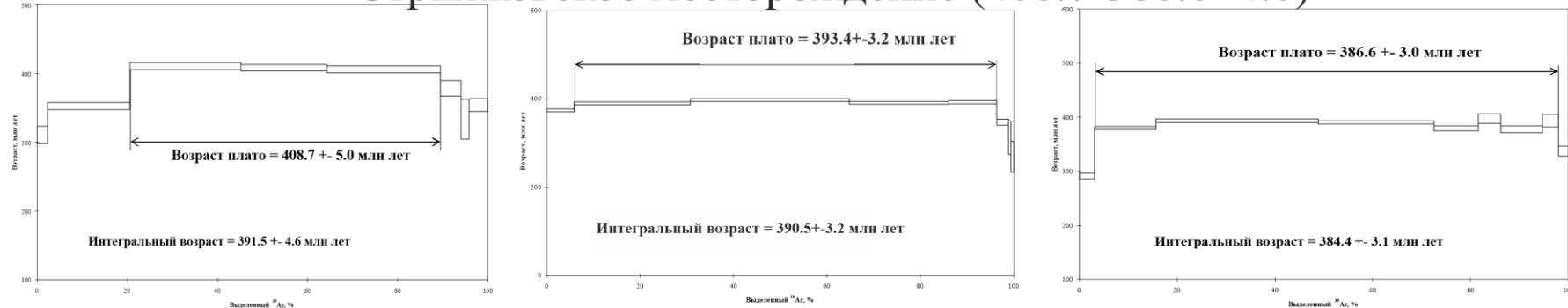


Рисунок 4.10 – Сводные данные  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования пород барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района.

## 5. РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По содержанию ведущих полезных компонентов и минеральным ассоциациям на барит-полиметаллических месторождениях Змеиногорского рудного района выделено несколько природных/минералогических типов руд. Снизу-вверх по разрезу происходит смена: колчеданных → колчеданно-медно-цинковыми → колчеданно-полиметаллическими → барит-полиметаллическими → мономинеральными баритовыми рудами. Такая зональность неоднократно отмечалась и прежде многими исследователями не только для месторождений Змеиногорского рудного района, но и в целом для колчеданных объектов Рудного Алтая (Дмитриев, 1964; Щерба, 1977; Яковлев и др., 1984; Хисамутдинов, 1984; Попов и др., 1995; Авдонин, 1998; Чекалин, 1991; Гаськов, 2002) в том числе и для барит-полиметаллических месторождений Восточного Казахстана, в частности Лениногорского рудного района (Ганженко и др., 2018).

Однако стоит отметить, что рудные тела всех изученных месторождений имеют крайне неоднородное строение и не везде фиксируется точная вышеобозначенная зональность, так, например, некоторые рудные тела на Зареченском месторождении могут быть сложены всеми разностями природных типов руд, а могут каким-то одним или двумя, в частности существенно полиметаллическими или барит-полиметаллическими.

На Змеиногорском и Стрижковском месторождениях помимо первичных сульфидных руд присутствуют окисленные руды. Зоны окисления характеризуются средней и слабой степенью развития. В данной работе минеральным ассоциациям зон окисления не уделяется внимания, поскольку они являются результатом гипергенного этапа, рассмотрение которого не входило в основную цель исследований. Процесс минералообразования рассмотрен исключительно для гипогенных руд.

### 5.1 Текстурно-структурная характеристика руд

Руды изученных барит-полиметаллических месторождений характеризуются следующим видовым разнообразием структур и текстур, которые обусловлены последовательным отложением минеральных ассоциаций из флюидных систем в сложной геологической обстановке. Среди структур отмечаются два основных типа: структуры отложения, и широко распространённые структуры метасоматического замещения.

Среди структур отложения преобладающими являются идиоморфная и гипидиоморфная, преимущественно свойственные пириту. Аллотриоморфная структура, является наиболее часто встречаемой и характерна для остальных сульфидных минералов

– сфалерита, халькопирита, галенита, блеклых руд. Отмечается и двойниковая структура, проявленная в пирите, сфалерите и галените. В сфалерите всех трех месторождений отмечается эмульсионная структура, где в качестве вкрапленности присутствуют обособления халькопирита. Этот вид микроструктур является весьма типоморфным для сфалерита руд рудноалтайского типа (Кузнецова, 2017; Серавина, 2021).

Широко распространены структуры дробления (катахастическая), замещения и перекристаллизации. В первую очередь такие структуры свойственны пириту. Следует также отметить, что изученные минеральные ассоциации характеризуются коррозионной структурой, где наиболее ранние по времени выделения сульфиды корродируются и замещаются более поздними. Участками встречается петельчатая структура, характерная для ассоциации халькопирита с тетраэдритом, реже борнита и халькопирита, халькопирита и халькозина.

По размерности и характеру распределения минеральных агрегатов для изученных руд присущи: неравномернозернистая, от мелко- до крупнозернистой структуры, обусловленные совместными проявлениями разных минеральных видов в одной ассоциации, или же сочетанием ассоциаций в одном типе руд.

Текстуры руд исследуемых месторождений довольно разнообразны (Рисунок 5.1). Преобладающими по степени распространённости являются вкрапленные, прожилковые, прожилково-вкрапленные и массивные руды. Они слагают подавляющую часть рудных тел всех трех месторождений и нередко сочетаются с друг с другом.

Прожилковые и прожилково-вкрапленные руды представляют собой систему прожилков различной мощности, сложенных рудными и жильными минералами.

Массивная текстура руд, также встречается довольно часто и представляет собой сплошной агрегат сульфидных минералов (90–98 %) с весьма подчинённым количеством нерудных минералов (2–10 %). В таких агрегатах преобладают, как правило, сфалерит, пирит, халькопирит, реже галенит и тетраэдрит (Рисунок 5.1 а-г). Из нерудных – барит, кварц, хлорит, кальцит.

Брекчевые текстуры (Рисунок 5.1 е, ж) также довольно широко распространены. При этом выделяются: брекчевые руды, характеризующиеся наличием остроугольных обломков микрокварцитов (реже оклорудных метасоматитов), сцементированных сульфидной минеральной массой, либо сульфидно-баритовой, либо мономинеральной баритовой.

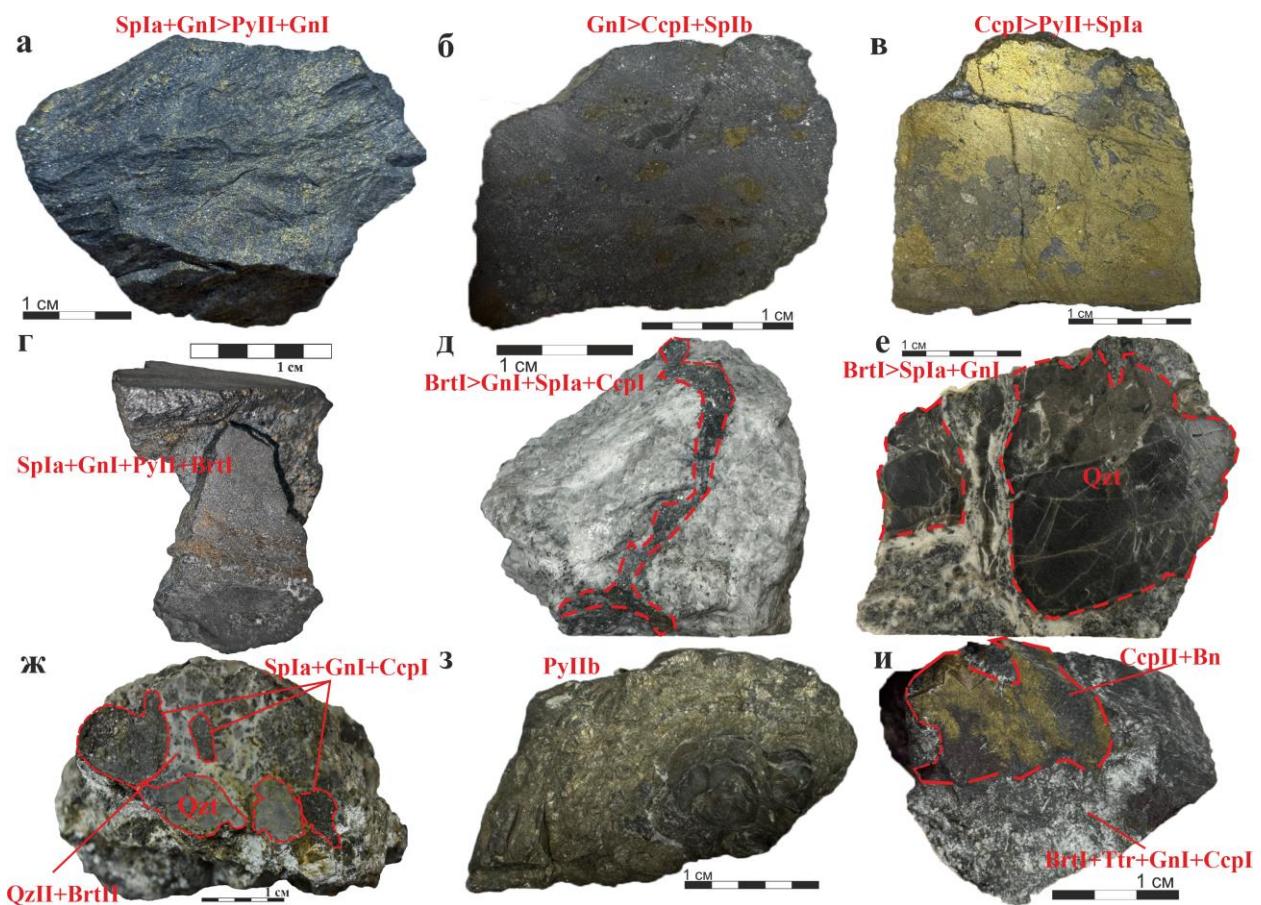


Рисунок 5.1 – Разновидности текстур руд, проявленных на Змеиногорском, Зареченском, Стрижковском барит-полиметаллических месторождениях Змеиногорского рудного района: а–в – массивные руды; г – полосчатые руды (полосы соответствуют пиритовому и баритовому составу, в основной массе образца преобладает сфалерит и галенит); д – прожилковые руды; е–ж брекчевые руды, в качестве брекчий отмечаются остроугольные обломки микрокварцитов, ж – брекчированные обломки представлены микрокварцитами и рудными обособлениями; з – округло-буторчатые агрегаты пирита с концентрической скорлуповатостью в разрезе, обуславливающие почковидную текстуру; и – массивный в сочетании с гнездовым типом руд, гнезда представлены обособлениями халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса, развивающегося по массивным барит-полиметаллическим рудам. Образцы: а, в, г, д, з, и – Зареченское месторождение; б, ж – Стрижковское месторождение; е – Змеиногорское месторождение.

Примечание: Bn – борнит; Brt – барит; Ccp – халькопирит; Gn – галенит; Py – пирит; Sp – сфалерит.

Участками в качестве брекчий выступают и сами руды (Рисунок 5.1 ж), как правило, это полисульфидные (сфалерит, галенит, халькопирит, пирит) агрегаты, скементированные более поздними нерудными минералами, в частности кварцем, кальцитом, баритом (иногда в ассоциации). Брекчевая текстура руд отмечается на всех трех изученных месторождениях (Bestemianova, 2017).

Пятнистая текстура характеризуется обособлениями галенита, сфалерита, или же халькопирита с редкими включениями прочих сульфидов среди участков вкрапленных руд, состоящих в основном из кварца и пирита.

На Зареченском месторождении в верхних частях разреза отмечаются полосчатые руды (Рисунок 5.1 г), характеризующиеся сменой зон разного минерального состава, в частности пирита, сфалерита, халькопирита.

Для текстур переотложения характерно развитие в рудах гнезд (зачастую полисульфидных) и прожилков метасоматического типа (халькозин-теннантит-борнитовый парагенезис). Мощность прожилков не превышает 15 мм, а размер гнезд достигает 7–10 см. Нередко они сопровождаются серией тонких жилок-апофиз.

Почковидная текстура, проявляется локально, и характерна для полусферических, округлых, округло-буторчатых агрегатов пирита (Рисунок 5.1 з). Отмечается на Зареченском и Змеиногорском месторождениях.

## 5.2 Характеристика парагенетических ассоциаций

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора (Бестемьянова, Гринев, 2021).

При выделении парагенетических ассоциаций (парагенезисов) автор полагался на определение данного термина, принятого в 1966 г. на специальном Международном коллоквиуме по проблеме минеральных парагенезисов. Парагенетическая ассоциация – это минеральная ассоциация, возникшая закономерно в ходе одного процесса, ограниченного в пространстве и времени и протекавшего в определенных физико-химических условиях (О международном..., 1967). Аналогичное, но более развернутое определение парагенезиса дается Н.В. Петровской, где за парагенетическую ассоциацию принимается закономерное сообщество минералов, образованных совместно как равновесная система в пределах определенных термодинамических условий и в ограниченный отрезок времени (Петровская, 1967).

Исходя из вышеобозначенного определения минеральная ассоциация изученных барит-полиметаллических руд состоит из последовательно сменяющихся: галенит-халькопирит-сфалеритового, гематит-кальцит-баритового, халькозин-теннантит-борнитового и карбонат-гипсового парагенезисов. Названия парагенезисам даны по преобладающим в количественном отношении минералам.

Далее представлена более подробная характеристика выделенных парагенезисов. В частности, минеральные фазы охарактеризованы в порядке встречаемости (от наиболее к наименее распространенным).

### ***Галенит-халькопирит-сфалеритовая парагенетическая ассоциация***

Характерные текстуры: массивная, прожилковая, реже брекчия; структуры: мелко-, среднезернистая, редко крупнозернистая, идиоморфнозернистая аллотриоморфнозернистая, эмульсионная, дробления (катаклистическая), коррозионная, смятия, замещения, коломорфная, редко петельчатая. Минералы данной ассоциации слагают колчеданно-полиметаллический, полиметаллический и барит-полиметаллический тип руд.

***Сфалерит (ZnS)*** самый распространенный минерал парагенезиса, встречается в виде сплошных зернистых масс, редко в виде отдельных аллотриоморфных зерен размером от 0.05 до 5 мм, желто-коричневого цвета, с хорошо проявленной спайностью, иногда отмечается мозаичное строение зерен. По совокупности данных, а именно по микроструктурным характеристикам, а также с учетом данных по химическому составу обособления сфалерита представляют собой прерывистую генерацию с двумя зарождениями – сфалерит Ia и сфалерит Ib.

***Сфалерит Ia*** характеризуется постоянной эмульсионной вкрапленностью халькопирита (Рисунок 5.2 ж). Такая вкрапленность распределяется вдоль направлений плоскостей спайности зерен сфалерита, либо по зонам роста. Часто эти обособления округлой формы с облаковидными интенсивными сгущениями вблизи центральных частей зерен сфалерита Ia. Реже выделяются зерна, где эмульсионная вкрапленность характеризуется укрупнением ламелей халькопирита непосредственно в центральных частях, и уменьшением их размерности к краевым частям зерен сфалерита Ia (Бестемьянова, 2021).

При исследовании газово-жидких включений в сфалерите Ia, которые в свою очередь являются трехфазными (жидкость+газ+твердая фаза), в качестве твердой фазы диагностируются тетраэдрические кристаллики халькопирита (рассмотрены в подглаве 6.2). В качестве изоморфной примеси сфалерит Ia обнаруживает постоянную примесь железа до 3.8 масс. % и кадмия до 2.3 масс. % (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Химический состав сфалерита Ia галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса. В скобках указано количество проанализированных зерен. Результаты в масс. %.

	123р-001 (5)	143р-002 (4)	143р-008(6)	143р-047 (5)	143р-072(4)	143р-075 (4)	12Стр-045 (5)	13Стр-055(5)	14Стр-080(5)
Zn	65.01	64.97	64.59	64.86	64.78	65.11	65.03	64.87	64.59
Fe	2.89	3.80	3.76	2.99	3.78	3.66	3.26	3.44	3.74

## Окончание таблицы 5.1

Cd	2.02	1.96	2.11	2.30	2.26	2.14	2.28	2.21	2.17
S	29.96	29.10	29.43	29.56	29.17	28.99	29.36	29.24	29.32
Сумма	99.88	99.83	99.89	99.71	99.99	99.90	99.93	99.76	99.82

**Сфалерит Ib** встречается очень локально, однако был отмечен на всех изученных объектах. Представлен аллотриоморфными зернами и зернистыми агрегатами, практически бесцветными, либо слабоокрашенными, полностью свободными от эмульсионной вкрапленности халькопирита (Рисунок 5.2 и, 5.4 е). Корродирует и частично развивается по краевой части зерен сфалерита Ia, а также халькопирита I. Типохимическими примесями является Fe до 0.3 масс. % и Cd до 1.2 масс. % (Таблица 5.2).

Отмечен как в полиметаллическом типе руд, так и в барит-полиметаллическом, образует мелко- и среднезернистые агрегаты, в тесном срастании с галенитом I и тетраэдритом. Участками в зернах сфалерита Ib отмечается осцилляторная зональность (Рисунок 5.6 в), связанная с процессами самоорганизации в системе, удаленной от равновесия, и кинетическими факторами роста минералов (Prieto, 2009). Иными словами, осцилляторная зональность обусловлена возникновением градиента концентраций (в данном случае примеси Cd до 1.0 масс. %) на границе минерала и флюида, где имеет место обратная связь между отложением зон, богатых одним компонентом как результирующим фактором градиента диффузии на границе раздела кристалл и флюид и осаждением другого компонента (Putnis, 2009). Стоит отметить, что содержание кадмия в сфалеритах изученных барит-полиметаллических месторождений порядком ниже кларковых значений для сфалеритов колчеданных руд, что свидетельствует о кислом характере среды рудообразования (Toulmin, 1964).

Таблица 5.2 – Химический состав сфалерита Ib из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса. В скобках указано количество проанализированных зерен. Результаты в масс. %.

	123м-130(5)	143р-001 (4)	143р-005(6)	143р-045 (5)	143р-076(4)	143р-075 (4)	12Стр-150 (5)	13Стр-156(5)	14Стр-159(5)
Zn	66.01	65.98	65.56	65.89	65.72	65.56	65.33	65.87	65.59
Fe	0.12	0.22	0.28	0.30	0.17	0.21	0.27	0.28	0.19
Cd	1.01	0.98	0.85	0.76	0.69	0.83	0.88	0.89	0.95
S	32.62	32.64	33.06	32.69	33.4	33.37	33.45	32.67	33.04

Окончание таблицы 5.2

Сумма	99.76	99.82	99.75	99.64	99.98	99.97	99.93	99.71	99.77
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

**Халькопирит I ( $CuFeS_2$ )**, встречается в виде зернистых масс, выполняющих пространство между ранее выделившимися зернами и агрегатами пирита II, зачастую цементирующих их раздробленные фрагменты (Рисунок 5.4 г). Также образует прожилки, линзочки, между обособленными зернами и агрегатами сфалерита Ia. Наибольшим распространением пользуется в колчеданно-полиметаллическом типе, а также в существенно полиметаллическом и в барит-полиметаллическом типе руд. На Стрижковском месторождении, помимо основных рудных тел, локализующихся в вулканогенно-осадочных породах раннего девона, халькопирит встречается в виде вкрапленных руд в подстилающей палеозойской зеленосланцевой толще (корбалихинская свита  $PZ_1kr$ ), в частности образует мономинеральные гнезда в измененных кварц-серицит-хлоритовых сланцах, приуроченным, по всей вероятности, к областям рудоподводящих каналов (Бестемьянова, 2015). Участками по халькопириту I развивается галенит I и тетраэдрит. При изучении халькопирита типоморфных примесных элементов выявлено не было. Средний его состав соответствует  $Cu - 34.03-34.22$ ,  $Fe - 29.96-30.11$ ,  $S - 35.79-35.65$  масс. %.

**Галенит I ( $PbS$ )**, в виде зернистых агрегатов и аллотриоморфных зерен формирует прожилки, гнезда и обособления неправильной формы. Образует неровные, зазубренные и заливообразные границы с ранее выделившимися сульфидами, в частности сфалеритом I и халькопиритом I. На Стрижковском месторождении в некоторых рудных телах образует горизонт практически мономинеральных галенитовых руд, от мелко- до среднезернистой структуры, с редкими включениями зернистых агрегатов сфалерита Ia и халькопирита I. Довольно часто наблюдается случаи замещения галенитом ранее выделившихся сульфидов, в частности, пирита II, халькопирита I и сфалерита Ia. Также довольно часто на всех изученных месторождениях в зернах и агрегатах галенита отмечаются признаки пластической деформации, проявленные в виде искривленных треугольников выкрашивания распределяющихся вдоль направлений спайности минерала и изогнутых границ между зернами (Рисунок 5.2 е; ж), что говорит о проявлении синрудной тектоники (Бестемьянова, 2021). В галените данной ассоциации отмечается примесь селена (на Стрижковском и Зареченском месторождениях), до 1.2 масс. % (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Химический состав галенита I из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса, в скобках указано количество проанализированных зерен. Результаты в масс. %.

	123м-123(7)	123р-002 (4)	143р-003 (4)	143р-005(5)	143р-066 (5)	143р-068(4)	14Стр-030 (4)	12Стр-043(4)	13Стр-057(5)	14Стр-080(5)
Pb	85.77	85.96	85.77	85.86	85.78	86.12	86.33	85.88	86.47	86.77
Se	1.02	0.77	0.89	0.93	1.12	1.20	0.95	0.90	0.88	1.2
S	12.98	12.92	13.03	13.12	12.88	12.57	12.56	12.98	12.24	11.70
Сумма	99.77	99.65	99.69	99.91	99.70	99.89	99.84	99.76	99.59	99.67

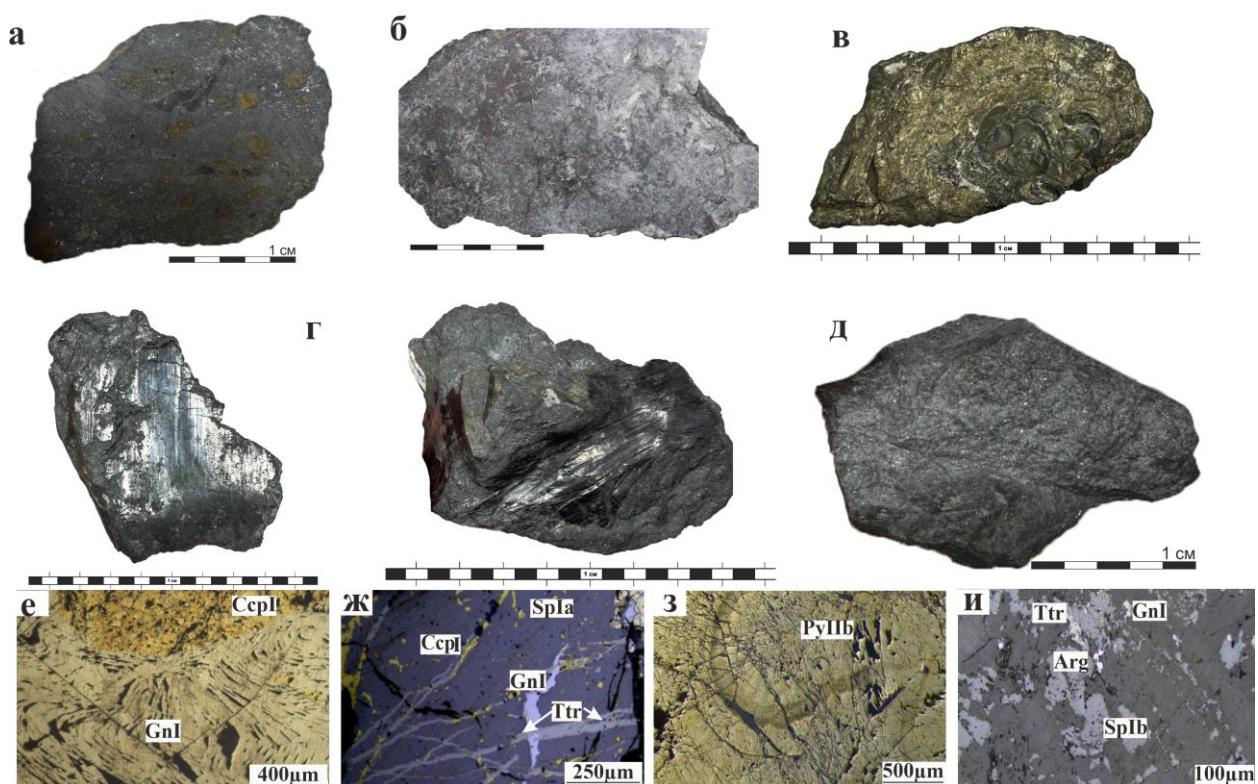


Рисунок 5.2 – Морфология обособлений и микроструктурные характеристики галенита I, тетраэдрита и пирита II: а – образец сплошной полиметаллической руды, где основная масса сложена галенитом I; б – образец полиметаллической руды с баритом, основная масса сложена тетраэдритом и галенитом I, в – колломорфный зональный пирит II; г – зеркала скольжения, проявленные в образцах сплошной полиметаллической руды с преобладанием галенита I, тетраэдрита и сфалерита Ia; д – е – пластическая деформация в зернистом агрегате галенита I, проявленная в виде искривленных треугольников выкрашивания; ж – прожилки тетраэдрита и галенита I, секущие ранее выделившиеся сфалерит Ia и халькопирит I; з – колломорфные агрегаты пирита IIb; и – обособления аргентита в ассоциации с тетраэдритом и сфалеритом IIb. Снимки е-и получены в поляризационном микроскопе при отраженном свете.

Примечание: Arg – аргентит; Ccp – халькопирит; Gn – галенит; Py – пирит; Sp – сфалерит; Ttr – тетраэдрит.

**Пирит II ( $FeS_2$ )**, с учетом морфологических и микроструктурных характеристик, а также особенностей распределения по разрезу в данном парагенезисе выделяется два зарождения пирита – пирит Ia и пирит Ib. В количественном отношении преобладает пирит Ia.

**Пирит Ia** участками слагает до 10–25 об. % руд. Представлен тонко- и мелкозернистыми агрегатами, идиоморфных зерен размером от 0.025 до 3, весьма редко 10 мм, кубического габитуса. Такие обособления пирита участками катализированы, разбиты сетью трещин, фрагменты зерен часто расташены, в межзерновом пространстве отмечаются обособления более поздних по времени выделения сульфидов – сфалерита Ia, халькопирита I и галенита I (Рисунок 5.4 д). На всех трех изученных месторождениях пирит Ia характеризуется зональным строением, где отдельные его зоны обогащены мышьяком (Рисунок 5.3) – до 3.55 масс. % (Таблица 5.4). Некоторыми исследователями установлено, что мышьяковистый пирит может содержать золото в рассеянном виде (Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005).

Таблица 5.4 – Химический состав пирита Ia галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса. В скобках указано количество проанализированных зерен. Результаты в масс. %.

	123p-005 (4)	143p-007 (5)	143p-008 (4)	143p-066 (5)	143p-070(5)	143p-072 (4)	12Стр-045 (4)	13Стр-055(4)	14Стр-075(4)
Fe	44.22	43.50	44.62	43.02	45.21	45.64	44.18	45.33	44.45
As	2.22	3.55	2.26	1.33	1.22	0.80	1.25	0.88	2.10
S	53.14	52.73	53.00	55.33	53.39	53.47	54.53	53.35	53.44
Сумма	99.58	99.78	99.86	99.88	99.82	99.91	99.96	99.56	99.99

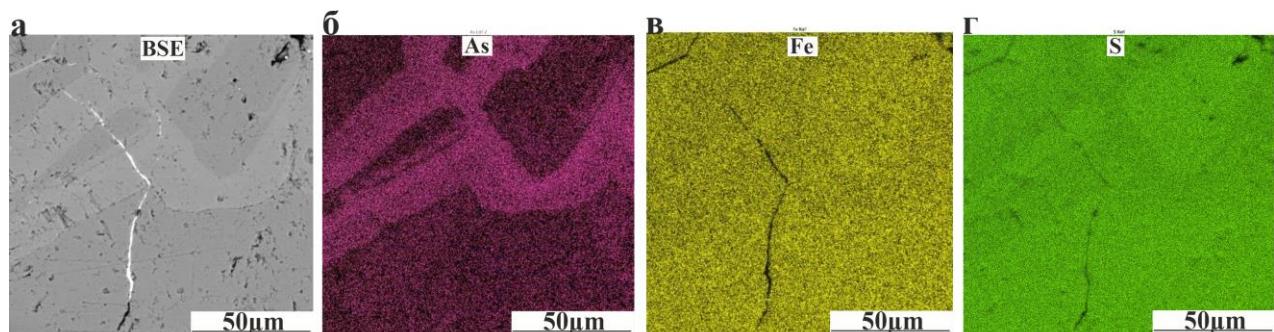


Рисунок 5.3 – Элементное картирование зональных зерен пирита Ia: а – снимок, полученный на растровом электронном микроскопе Tescan Mira III в режиме обратно-отраженных электронов (BSE-детектор); б – элементная карта распределения мышьяка, в – элементная карта распределения железа; г – элементная карта распределения серы.

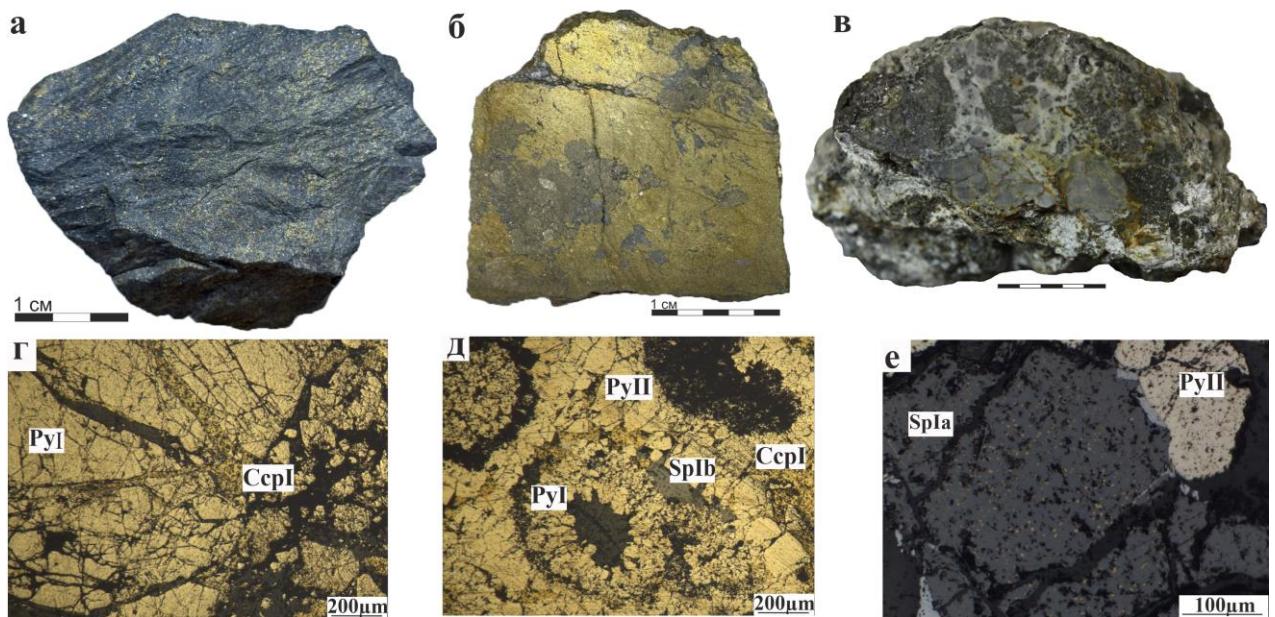


Рисунок 5.4 – Характер распределения и микроструктурные характеристики пирита II, сфалерита Ia и халькопирита I: а – образец сплошной руды, сложенной халькопиритом I, пиритом I и II, сфалеритом Ia; б – образец сплошной руды, с преобладанием пирита II и халькопирита I; в – образец руды с брекчированными обломками микрокварцитов и полиметаллических руд; г – катаклазированные зерна пирита I, где по трещинкам развивается халькопирит I; д – обособления пирита I, с признаками перекристаллизации, в ассоциации отмечается пирит II; е – эмульсионная вкрапленность халькопирита в сфалерите Ia. Образцы: а, б, г, д – Зареченского месторождения, в, е – Стрижковского месторождения. Снимки г-е получены на поляризационном микроскопе при отраженном свете.

Примечание: Сср – халькопирит; Ру – пирит; Sp – сфалерит.

**Пирит IIb**, отмечается в виде колломорфных обособлений (Рисунок 5.2 в, з, 5.6 а), с четко проявленным зональным строением, отмечается на Зареченском и Змеиногорском месторождениях в верхних рудных горизонтах. Такие агрегаты представляют собой фактически мономинеральные почки размером от 0.2 до 60 мм, также отмечаются сложные по строению и составу – зональные, состоящие из чередующихся зон пирита IIb, сфалерита Ib и галенита I, реже между зонами пирита IIb были отмечены обособления блеклых руд (тетраэдрита), а также кальцита I и барита II. Появление пирита такой формы свидетельствует об образовании его в условиях резкого пересыщения рудообразующих растворов, где скорость зарождения пирита значительно превышает скорость роста зерен (Skarpelis, 2020). Пересыщение растворов, в таких случаях обычно происходит при смешении горячего металлоносного флюида с относительно холодной морской водой и быстрой кристаллизацией минеральной фазы (Ohfuchi, Rickard, 2005). Колломорфные разновидности пирита встречаются и на вулканогенно-осадочных колчеданно-полиметаллических объектах Змеиногорского рудного района, например, на

Корбалихинском, Лазурском, Семеновском месторождениях (Кузнецова, 2017), и нередко содержат в качестве примесных элементов – Tl, As, Sb и Pb (Масленников, 2018).

На Зареченском месторождении участками в ассоциации с пиритом IIa, халькопиритом I и сфалеритом Ia (Рисунок 5.5), отмечается *хлорит II* (Bestemianova, 2018). Зерна зональные (Рисунок 5.5 б), ядерная часть согласно химическому составу более железистая и представлена *пикнохлоритом*, периферийная – более магнезиальная и представлена *клинохлором* (Рисунок 5.5 в, г). Расчетная температура образования по  $Al^{IV}cor$  (по методике McDowell, Elders, 1980) составляет 245–290°C (Таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Химический состав хлорита II, находящегося в ассоциации с сульфидами галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса Зареченского и Стрижковского месторождений, масс. %.

Компонент	Номер образца / количество проанализированных зерен									
	Центральные части зерен					Краевые части зерен				
	143р-072/6	143р-058/5	143р-044/5	13Стр-065/5	13Стр-074/5	143р-072/6	143р-058/5	143р-044/5	13Стр-065/5	13Стр-074/5
SiO <sub>2</sub>	28.01	27.65	27.95	27.91	27.83	31.94	32.84	31.82	31.79	31.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.99	18.63	18.78	18.26	18.31	17.34	17.98	18.53	18.21	18.44
FeO	20.40	19.93	20.45	20.12	20.20	8.44	7.84	9.22	8.76	8.88
MnO	0.93	0.78	0.78	0.85	0.78	0.45	0.48	0.53	0.51	0.49
MgO	19.11	18.93	18.62	19.13	19.19	28.21	28.91	28.03	28.34	28.50
Сумма	86.05	85.93	86.59	86.27	86.31	86.40	88.31	88.13	87.61	88.19
Кристаллохимические коэффициенты										
Si	5.86	5.80	5.81	5.82	5.80	6.18	6.20	6.08	6.10	6.08
Al(VIII)	3.97	3.51	3.51	3.40	3.41	3.08	3.14	3.02	3.18	3.19
Al(XII)	1.07	1.10	1.09	1.09	1.10	0.90	0.88	0.96	0.95	0.96
Fe	3.52	3.50	3.55	3.51	3.52	1.37	1.24	1.47	1.41	1.42
Mn	0.16	0.14	0.13	0.15	0.14	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
Mg	5.96	5.83	5.72	5.95	5.97	8.17	8.17	7.99	8.11	8.10
Кристаллохимические характеристики										
$\Sigma$ Al	5.04	4.61	4.60	4.49	4.51	3.98	4.02	3.98	4.13	4.15
Fe/ $\Sigma$ Fe+Mg	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37	0.14	0.13	0.15	0.15	0.15
Fe+Mg	9.48	9.33	9.28	9.46	9.49	9.54	9.41	9.46	9.52	9.52
Al <sup>IV</sup> cor	1.10	1.14	1.13	1.12	1.13	0.90	0.89	0.97	0.96	0.97
T, °C	287	291	290	288	291	226	222	246	242	246

Примечание: расчет температур проводился по методике McDowell, Elders, 1980.

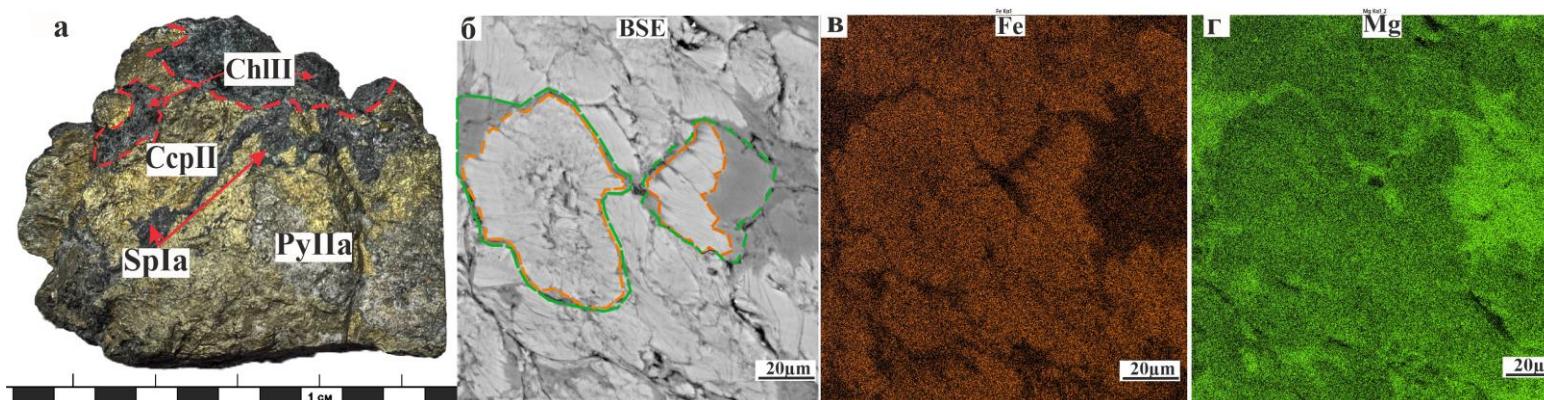


Рисунок 5.5 – Зональные зерна хлорита II, находящегося в ассоциации с пиритом Па, халькопиритом I, сфалеритом Ib (а – образец 143р-072 Зареченского месторождения). Снимки б–г получены на растромом электронном микроскопе Tescan Mira III: б – снимок участка в режиме BSE (обратно отраженных электронов); в – карта элементного состава участка с распределением железа; г – карта элементного состава участка с распределением магния.

Примечание: Сср – халькопирит; Ру – пирит; Sp – сфалерит; Chl – хлорит.

**Тетраэдрит ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ )** встречается на всех изученных месторождениях в составе выделенного парагенезиса. Отмечен в полиметаллическом типе руд, а также в барит-полиметаллическом. Образует в основном тонко- и мелкозернистые агрегаты (Рисунок 5.2 и), прожилки (Рисунок 5.2 ж), реже отдельные зерна в тесном срастании с галенитом I и халькопиритом I. На Зареченском месторождении в некоторых рудных телах отмечаются участки, сложенные тетраэдритом, галенитом I, сфалеритом Ia и незначительным количеством халькопирита I, подвергшиеся тектоническим преобразованиям. В таких образцах отмечаются ярко выраженные зеркала скольжения, с абсолютно гладкой поверхностью, причем как минимум в двух-трех направлениях (Рисунок 5.2 г), что также говорит о проявлении интенсивных тектонических «подвижек» на протяжении всего процесса рудообразования (Бестемьянова, 2016). Интересным является тот факт, что в составе тетраэдрита на всех изученных месторождениях довольно устойчиво отмечается примесь серебра вплоть до 17 масс. % (Таблица 5.6), а на Зареченском месторождении в тесной ассоциации с тетраэдритом по данным рентгеноспектрального анализа отмечались обособления *фрейбергита* ( $(Ag, Cu)_{12}Sb_4S_{13}$ ), с содержанием серебра до 40 масс. %. При этом наиболее богатым на содержание серебра является тетраэдрит Зареченского месторождения (до 17 масс. %), несколько меньшие значения отмечаются в тетраэдрите Змеиногорского месторождения (до 9 масс. %), в тетраэдрите Стрижковского месторождения (до 6 масс. %).

По данным В.В. Масленникова в тетраэдрите Зареченского месторождения присутствует и примесь ртути до 0.3 масс. % (Масленников и др., 2015).

В рудах Змеиногорского месторождения исследователями фиксируется несколько членов группы блеклых руд, а именно тетраэдрит-(Cd), тетраэдрит-(Zn), а также тетраэдрит-(Hg) (Sejkora и др., 2023). Вариация примесных элементов в блеклых рудах вероятно, обусловлена изменением среды минералообразования, прежде всего изменением солености флюида и снижением температуры, что в свою очередь влияет на степень миграции металлов (L'Heureux, Fowler, 1999).

Таблица 5.6 – Химический состав тетраэдрита из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса. В скобках указано количество проанализированных зерен. Результаты в масс. %.

	123м-126(7)	123р-001(4)	143р-003(4)	143р-005(5)	143р-008(5)	143р-065(4)	14Стр-030(4)	12Стр-010(4)	13Стр-065(5)	14Стр-165(5)
Cu	32.16	31.56	32.08	32.22	31.97	32.09	31.78	32.05	31.88	31.94
Sb	18.00	17.88	18.02	17.58	17.56	17.84	17.75	17.57	17.66	17.82

## Окончание таблицы 5.6

As	4.50	4.23	4.36	4.27	4.44	4.58	4.77	4.49	4.59	4.67
Fe	0.55	0.39	0.78	0.51	0.37	0.49	0.52	0.58	0.42	0.50
Zn	6.36	6.25	6.44	6.57	6.23	6.28	6.48	6.55	6.58	6.18
S	29.33	33.59	30.49	25.87	22.19	23.01	28.44	26.98	26.78	28.80
Ag	8.90	5.89	7.76	12.88	17.01	15.56	10.22	11.69	11.97	9.98
$\Sigma$	99.80	99.79	99.93	99.90	99.77	99.85	99.96	99.91	99.88	99.89

Также в данном парагенезисе впервые был диагностирован *гринокит* (*CdS*) (в барит-полиметаллических рудах Стрижковского месторождения) (Bestemianova, 2019). Зерна размером 10–20 мкм, локализующиеся в межзерновом пространстве барита I и сфалерита Ib (Рисунок 5.6 б). В данной ассоциации присутствует и *арсенопирит* (*FeAsS*) преимущественно в виде единичных идиоморфных короткостолбчатых зерен размером не более 30 мкм в тесной ассоциации с тетраэдритом и сфалеритом Ib.

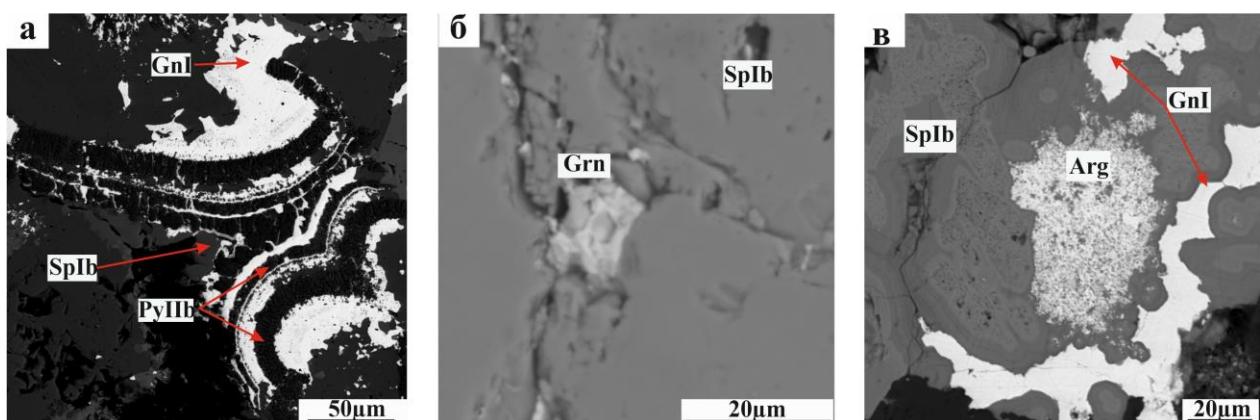


Рисунок 5.6 – Морфология и характер обособлений минералов, встречающихся в галенит-халькопирит-сфалеритовом парагенезисе: а – фрагмент колломорфного пирита IIb, в межслоевом пространстве которого обособляется галенит I и сфалерит Ib генерации; б – зерно гринокита в межзерновом пространстве сфалерита Ib; в – обособления сфалерита Ib и корродирующего его галенита I и аргентита. Снимки выполнены на растровом электронном микроскопе в BSE-детекторе (режим обратно-отраженных электронов).

Примечание: Arg – аргентит; Gn – галенит; Grn – гринокит; Sp – сфалерит; Py – пирит.

В качестве редких минералов в ассоциации зафиксированы: *аргентит*, *гессит*, *самородный теллур*, *галеновисмутит*, *тильзенит*, *самородный висмут* (Таблица 5.7). Обособления этих минеральных видов незначительны по размерам, как правило, не превышают 100–150 мкм, корродируют и развиваются по ранее выделившимся сульфидам (Рисунок 5.8 а–г).

*Аргентит* ( $Ag_2S$ ), как известно, данный сульфид серебра встречается в виде двух полиморфных модификаций –  $\beta$ - $Ag_2S$  (более высокотемпературная (выше 179°C), кубическая) и  $\alpha$ - $Ag_2S$  (низкотемпературная (ниже 179°C), моноклинная). По данным

предшественников (Вейц, 1959; Гаськов, 2002) в рудах барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района присутствует именно высокотемпературная, кубическая модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  – аргентит.

Встречается практически во всех природных типах руд, участками совместно с галенитом I, тетраэдритом, участками образует своеобразные зонально-кольцевые обособления, также встречается и в виде самостоятельных зерен, тонкозернистых агрегатов, в виде «корочек» и «налета», развивающихся по тетраэдриту и халькопириту I, сфалериту Ib (Рисунок 5.6 в) либо по границам зерен этих минералов. Размер обособлений аргентита варьирует от 0.001–1.2 мм.

**Электрум (Au, Ag)**, в виде аллотриоморфных зерен и тонкозернистых, иногда крючковатых или неправильной формы агрегатов, размером от 15 мкм до 3–5 мм. Отмечается в тесной ассоциации с тетраэдритом, кварцем II и баритом I (Рисунок 5.7).

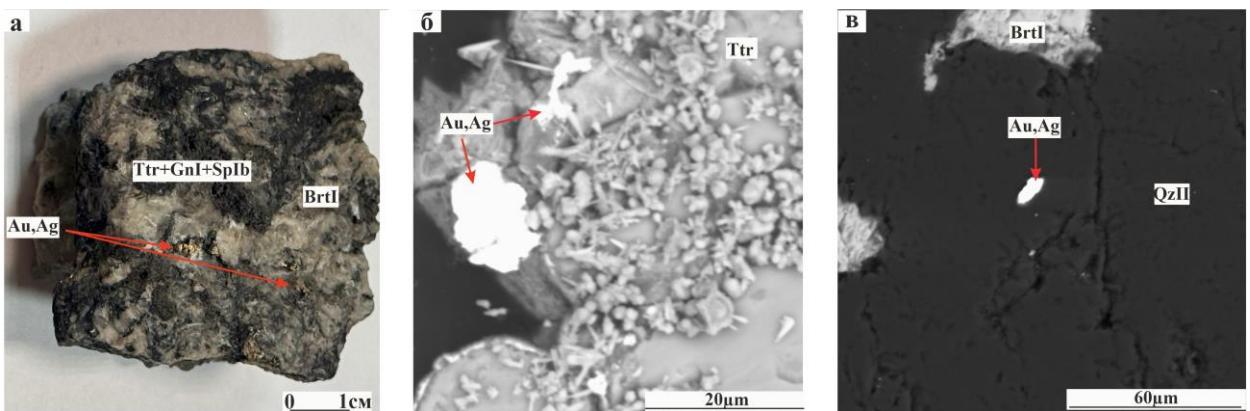


Рисунок 5.7 – Обособления электрума: а – крючковатые обособления электрума в ассоциации с баритом I и тетраэдритом (образец Змеиногорского месторождения); б – обособление электрума в ассоциации с тетраэдритом (образец Змеиногорского месторождения); в – обособление электрума в межзерновом пространстве кварца (образец Зареченского месторождения). Снимки б и в – выполнены на растровом электронном микроскопе в BSE-детекторе (режим обратно-отраженных электронов).

*Примечание:* Au, Ag – электрум; Brtl – барит; Gn – галенит; Sp – сфалерит; Ttr – тетраэдрит; Qz – кварц.

По данным И.В. Гаськова для руд Зареченского месторождения состав золота черрезвычайно неустойчив, в составе самородных обособлений содержится: золото от 13.25 до 78.03 масс.%, серебра от 22.27 до 72.48 масс. % (Гаськов, 2002).

**Гессит ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ )** встречается в колчеданном и колчеданно-полиметаллическом типе руд, реже в полиметаллическом, в виде неправильной формы обособлений размером до 100 мкм. Часто в тесной ассоциации с гесситом можно встретить **самородный теллур (Te)**, обособления размером до 10–15 мкм, локализующиеся на контакте

галенита I и барита I, также участками отмечается среди зернистых агрегатов халькопирита I (Рисунок 5.8 а, б, г).

*Пильзенит (Bi4Te3)*, в ассоциации с *самородным висмутом (Bi)* и нередко с гесситом образуют гнездовые обособления размером до 150 мкм (Рисунок 5.8 г).

Данные минералы чаще находятся в ассоциации с халькопиритом I генерации, либо распределяются по границам зерен халькопирита I, галенита I (гессит, теллур, пильзенит, висмут), нередко корродируют их или развиваются в их межзерновом пространстве. Галеновисмутит часто развивается по зернам пирита IIa, корродируя его, участками приурочен к его трещиноватым зонам.

На Змеиногорском месторождении наряду с вышеописанными минералами Д.И. Горжевским были отмечены также штернбергит ( $AgFe_2S_3$ ), сульванит ( $Cu_3VS_4$ ), петцит ( $Ag_3AuTe_2$ ) и эмпрессит ( $AgTe$ ) (Горжевский, 1970).

Таблица 5.7 – Химический состав редких минералов галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса. Данные образцов Зареченского и Стрижковского месторождений (образцы 143р-072, 143р-070, 13Стр-030, 13Стр-055). Результаты в масс. %.

Минерал	Кол-во определений	Ag	Au	Cu	Te	Pb	Bi	S	Сумма
Гессит	10	62.20	-	-	38.10	-	-	-	100.30
Самор. теллур	8	-	-		99.78	-	-	-	99.78
Галеновисмутит	8	-	-	-	-	21.33	51.36	11.79	100.05
Пильзенит	8	-	-	-	32.44	-	67.38	-	99.82
Самор. висмут	7	-	-	-	-	-	99.85	-	99.85
Электрум	6	30.80	69.22	-	-	-	-	-	100.02
Аргентит	15	87.00	-	0.7	-	-	-	12.21	99.91

Помимо месторождений Змеиногорского рудного района, теллур-висмутовая минерализация отмечается и на колчеданно-полиметаллических объектах всей Рудноалтайской провинции, в том числе на месторождениях Абыз и Малеевское (Николаева, 2024).

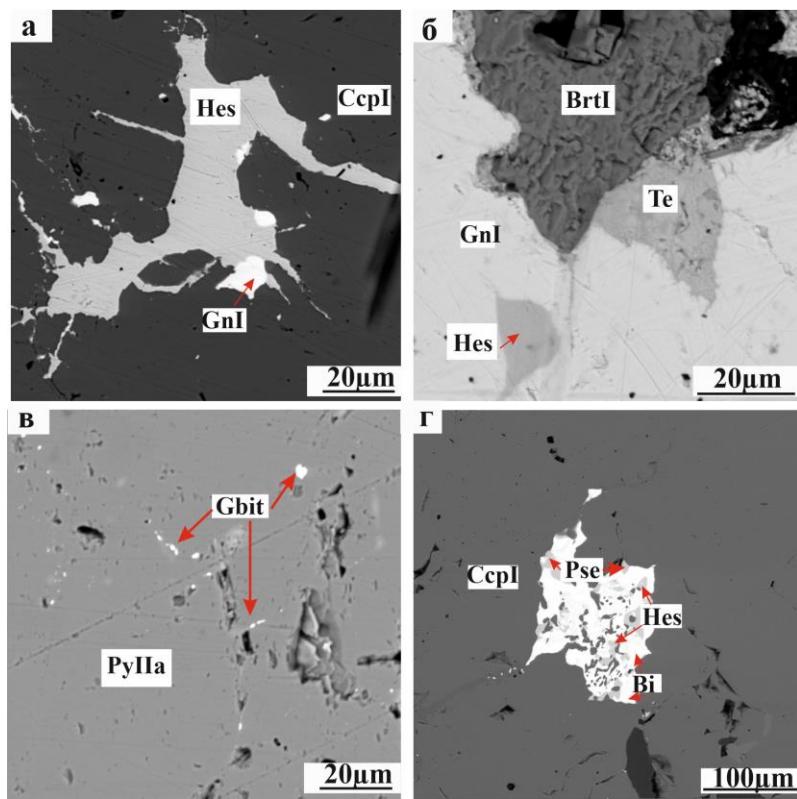


Рисунок 5.8 – Морфология обособлений редких минералов, образованных в галенит-халькопирит-сфалеритовом парагенезисе: а – обособления гессита, корродирующие халькопирит I; б – самородный теллур в ассоциации с гесситом, корродирующие галенит I; в – галеновисмутит, корродирующий пирита Па; г – гнездовое обособление, сложенное пильзенитом, самородным висмутом и гесситом, в межзерновом пространстве халькопирита I. Снимки получены на растровом электронном микроскопе в BSE-детекторе (режим обратно-отраженных электронов).

Примечание: Bi – самородный висмут; Brt – барит; Ccp – халькопирит; Gbit – галеновисмутит Gn – галенит; Hes – гессит; Py – пирит; Pse – пильзенит; Te – самородный теллур.

Помимо сульфидных и редких минералов в данной ассоциации широко распространен *кварц*. В рамках всего гидротермально-метасоматического процесса рудообразования рассматриваемых барит-полиметаллических месторождений отнесен к кварцу второй генерации.

На Зареченском месторождении помимо типичного кристаллически-зернистого кварца участками отмечаются сферолитовые агрегаты *халцедона*, по которому в свою очередь и развивается кристаллический гранобластовый кварц. Случаи более раннего выделения халцедона, зачастую обусловлены смешением минералообразующего флюида с метеорными водами (Shore, 1996).

Кристаллический кварц присутствует в виде двух морфологических типов: первый тип (кварц Па) – это идиоморфные зерна с псевдогексагональным сечением (Рисунок 5.9 а, б, е), размером от 0.25 до 5–6 см. Встречаются они не часто, присутствуют

в основном в полиметаллическом типе руд, в ассоциации со сфалеритом Ia, галенитом I, реже халькопиритом I, тетраэдритом.

Второй морфологический тип (кварц IIb) представлен зернистым гранобластовым агрегатом (Рисунок 5.9 г, е), сложенным зернами неправильной формой, размером от 0.1 до 1 мм. При этом участками отмечаются случаи развития кварца второго морфологического типа вокруг идиоморфных зерен кварца первого морфологического типа.

В зернах кварца первого и второго морфологических типов отмечается зональное строение, которое было диагностировано при съемке на растровом электронном микроскопе Tescan VegaII LMU с помощью детектора катодолюминесценции. Зачастую проявление зональности в кварце гидротермальных объектов связывают с условиями его кристаллизации, в частности с изменением физико-химических параметров, температуры минералообразующей среды, а также пульсационным поступлением вещества (Shore et al., 1996; Holten et al., 2000).

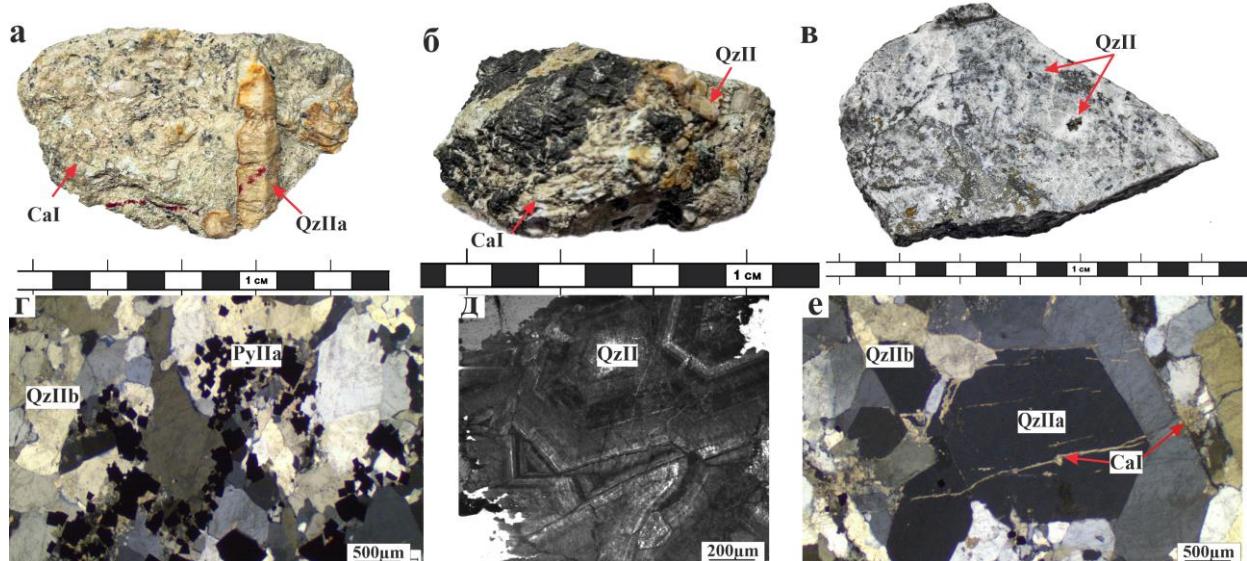


Рисунок 5.9 – Морфология кварца второй генерации: а, б, е – кварц первого морфологического типа, представляющий крупные идиоморфные зерна; в, г – кварц второго морфологического типа, представленный мелко-, среднезернистым гранобластовым агрегатом, нередко цементирующим сульфидную массу; д – снимок зернистого (гранобластового) агрегата кварца, полученный на растровом электронном микроскопе Tescan VegaII LMU с помощью детектора катодолюминесценции (CL). На снимке зональное строение зерен кварца первого и второго морфологических типов; е – ассоциация, представленная идиоморфным зерном кварца первого морфологического типа (кварц Ia) и кварца второго морфологического типа, образующего гранобластовый агрегат (кварц IIb). Снимки г и е получены на поляризационном микроскопе при скрещенных николях.

Примечание: Cal – кальцит; Py – пирит; Qz – кварц.

В ассоциации с кварцем и сульфидами в рассматриваемом парагенезисе отмечается **барит I**. Характеризуется идиоморфными призматическими и столбчатыми зернами (Рисунок 5.10 в, д) размером по удлинению до 3–4 мм. Зернистые агрегаты барита сцементированы сульфидами – сфалерита I, халькопирита I и галенита I. Поскольку зерна барита I часто трещиноваты, то при изучении образцов, в частности аншлифов в отраженном свете, отмечается «затекание» сульфидных минералов по трещинкам в зерна барита I. Некоторые образцы характеризуются образованием сульфидных прожилков (сфалерит I, халькопирит I), секущих зернистые агрегаты барита I.

Содержания золота и серебра в рудах, сложенных охарактеризованным парагенезисом, по данным атомно-абсорбционного анализа достигают: Au 3.3–20 г/т, Ag 70–230 г/т.

### ***Гематит-кальцит-баритовая парагенетическая ассоциация***

Характерные текстуры: массивная, прожилковая, гнездовая, пятнистая. Структуры – неравномернозернистая, от мелко-, до крупнозернистой, идиоморфно- и гипидиоморфнозернистая, коррозионная, а также выполнения и замещения.

Минералы данной ассоциации формируют жилы, прожилки, гнезда, и цементируют ранее образованные сульфиды.

**Барит II ( $BaSO_4$ )** наиболее распространенный жильный минерал в данной ассоциации, на долю которого, в зависимости от типа руд, приходится вплоть до 80 % (барит-полиметаллический тип руд), соответственно в ассоциациях с преобладанием сульфидных минералов барит практически не отмечается (колчеданно-полиметаллический и полиметаллический типы руд).

Барит II образует зернистые агрегаты в виде шлировых обособлений и гнезд, (Рисунок 5.10 а, б, е), и цементирует ранее выделившиеся сульфидные ассоциации. Зерна, как правило, аллотриоморфные, размером от 0.1 до 20 мм.

В качестве примесных элементов в составе барита II изученных месторождений отмечается – Co (0.1–0.2 масс. %) и Sr (0.2–1.3 масс. %).

Барит данной генерации на Змеиногорском и Стрижковском месторождениях, формирует практически мономинеральные руды («шапки»), локализующиеся в верхних частях разрезов, а также в виде мономинеральных зернистых агрегатов распределяется по областям трещиноватости верхней пачки нижнемельничной подсвиты (Рисунок 5.10 а).

**Кальцит I ( $Ca[CO_3]$ )** образует прожилки, тонко-, мелкозернистые агрегаты (Рисунок 5.10 г), выполняет секущее положение к ранее выделившимся сульфидам, в ассоциации с кварцем II и баритом II цементирует сульфиды. При этом, в кварце II

кальцит I образует тонкие просечки и прожилки, а в кварце IIb распределяется в межзерновом пространстве его гранобластового агрегата. Размер отдельных зерен кальцита не превышает 0.1–1.0 мм. В составе отмечается постоянная примесь марганца 0.35–0.7 масс. %.

В ассоциации с кальцитом I очень редко наблюдается эпидот ( $Ca_2Al(Fe, Al)_2[Si_2O_7]O[OH]$ ), в виде единичных гипидиоморфных зерен, размером до 0.1 мм.

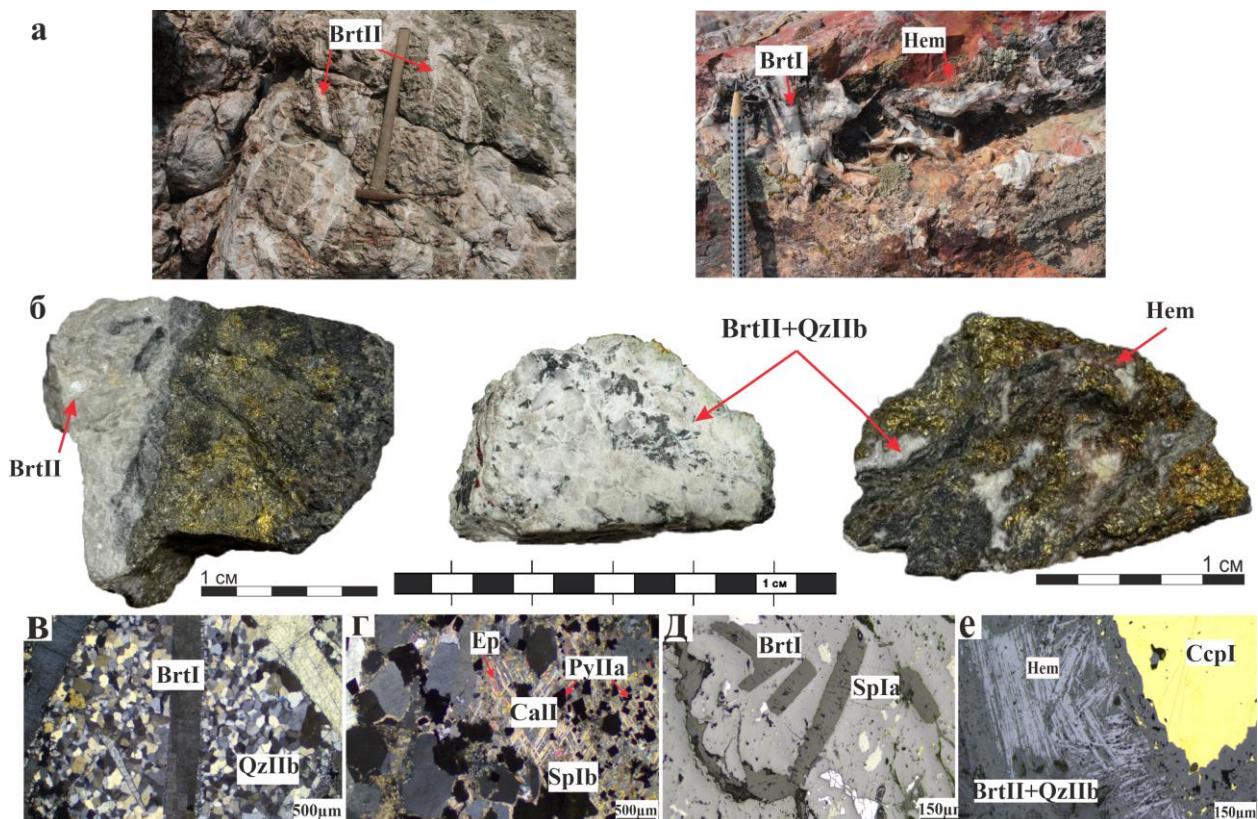


Рисунок 5.10 – Морфология обособлений и характер распределения минеральных фаз гематит-кальцит-баритового парагенезиса: а – (слева–направо) мономинеральные баритовые руды, залечивающие трещины в рудовмещающих породах нижнемельничной подсвиты; далее образец с идиоморфными столбчатыми зернами барита I в ассоциации с гематитом в полостях выщелачивания (исходно прожилковые руды); б – (слева–направо) контакт барита II и сульфидного парагенезиса (пирит II, сфалерит I, халькопирит I); далее кальцит I в ассоциации с кварцем II, цементирующий сульфиды (сфалерит Ia и галенит I; далее гематит, развивающийся на контакте барита II и сульфидов (пирита IIa и халькопирита I). Снимки, полученные на поляризационном микроскопе при отраженном свете: в – идиоморфные столбчатые зерна барита I; г – кальцит I в ассоциации с кварцем II и эпидотом, цементирующий сульфиды (пирит II и сфалерит I); д – столбчатые зерна барита I, распределяющиеся вдоль плоскостей спайности сфалерита Ia; е – игольчатые зерна гематита в межзерновом пространстве кварца II и барита II. Образцы: а – Змеиногорского месторождения; б, в–ж – Зареченского месторождения.

Примечание: Brt – барит; Cal – кальцит; Ep – эпидот; Hem – гематит; Py – пирит; Sp – сфалерит.

**Гематит ( $Fe_2O_3$ )** имеет наименьшее распространение, отмечается либо в виде игольчатых зерен (Рисунок 5.10 а, б, е), либо в виде тонкозернистых агрегатов. Участками образует прожилки между кварцем II и ранее кристаллизовавшимися сульфидами, иногда находится в тесной ассоциации с баритом II, придавая последнему розоватую окраску.

Содержание золота и серебра в рудах с присутствием выделенной парагенетической ассоциации достигает: Au до 0.1 г/т, Ag до 10 г/т.

### **Халькозин-теннантит-борнитовая парагенетическая ассоциация**

Минералы парагенезиса выполняют прожилки, линзочки, гнезда и развиваются по ранее сформированным барит-полиметаллическим рудам (Рисунок 5.11), корродируя и замещая последние, нередко распределяются в межзерновом пространстве ранее выделившихся минералов, в частности барита I (Рисунок 5.13).

**Борнит ( $Cu_5FeS_4$ )** в образцах представлен самостоятельными гипидиоморфными зернами и мелкозернистыми агрегатами, размер зерен варьирует от 0.1 до 0.75 мм, имеет четкие границы с теннантитом и халькозином.

В свежем сколе имеет медно-розовый цвет, на поверхности штуфных образцов борнит повсеместно покрыт яркой пленкой побежалости фиолетово-синего цвета, благодаря чему довольно легко диагностируется в изучаемых образцах. Участками содержит микроскопические, пластинчатой или решетчатой формы включения халькопирита II. В химическом составе борнита отмечается примесь серебра от 4 до 5 масс. % (Таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Химический состав борнита из халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса. В скобках указано количество исследованных зерен. Результаты в масс. %.

	123р-008 (6)	143р-076 (7)	143р-078 (5)	143р-080 (6)
Cu	62.89	62.96	63.12	63.10
Fe	10.55	10.77	10.68	10.69
Ag	4.23	4.44	5.00	4.78
S	22.29	21.71	21.09	21.34
Сумма	99.96	99.88	99.89	99.91

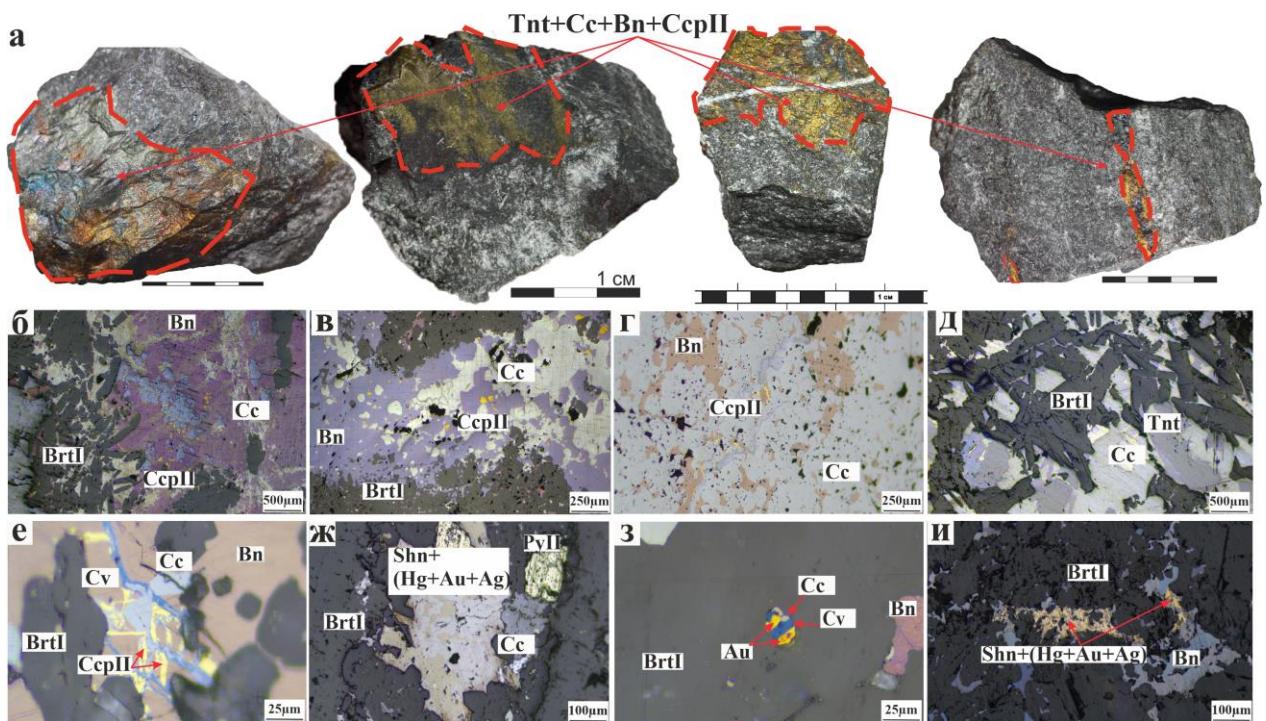


Рисунок 5.11 – Морфология обособлений и характер распределения минеральной ассоциации халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса: а – (слева–направо) образцы с гнездовыми и прожилковыми обособлениями халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса развивающегося по барит-полиметаллическим рудам; б, в – зернистые массы борнита, теннантита и халькозина, развивающиеся по барит-полиметаллической ассоциации; г – тонкозернистый агрегат борнита, теннантита, халькопирита II и халькозина; д – борнит, теннантит и халькозин, распределяющиеся в интерстициях столбчатых зерен барита I; е – ковеллин, развивающийся по халькозину и халькопириту II; ж – обособление амальгам золота и серебра среди зернистой массы барита I, халькозина и пирита II; з – зерно золота в ассоциации с гипидиоморфными зернами халькозина и обособлениями ковеллина; и – обособление амальгам золота и серебра, в межзерновом пространстве борнита и барита (а-и – образцы Зареченского месторождения). Снимки б-и получены в поляризационном микроскопе при отраженном свете.

Примечание: Au – золото, Bn – борнит, Brtl – барит; Сс – халькозин, Сср – халькопирит; Cv – ковеллин; Hg+Au+Ag – амальгамы золота и серебра; Shn – шахнерит; Tnt – теннантит; Py – пирит.

**Теннантит ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ )** в виде самостоятельных зерен стально-серого цвета, размером до 0.75 мм, чаще в виде сплошных тонко- и мелкозернистых масс, имеет четкие границы с борнитом, халькозином и халькопиритом II (Рисунок 5.11 д). Характерно содержание примеси серебра до 4 масс. % (Таблица 5.9). Для изученных месторождений наблюдается тенденция изменения состава блеклых руд в выделенных парагенезисах (Рисунок 5.12), что проявляется в обратной корреляции между соотношениями  $Sb/(Sb+As)$  и  $Fe/(Fe+Zn)$ , а также уменьшением массовой доли серебра в качестве изоморфной примеси от тетраэдрита к теннантиту (Бестемьянова, 2021).

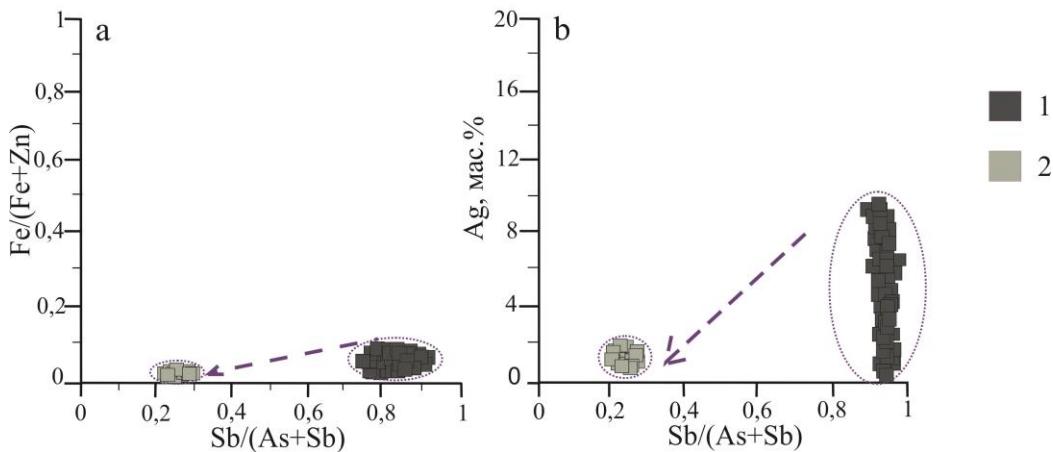


Рисунок 5.12 – Соотношение: а –  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zn})$  к  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{As})$ , б –  $\text{Ag}$  к  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{As})$  в блеклых рудах барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района. Стрелками показана эволюция состава блеклых руд от галенит-халькопирит-сфалеритового к халькозин-теннантит-борнитовому парагенезисам.

Таблица 5.9 – Химический состав теннантита из халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса. В скобках указано количество исследованных зерен. Результаты в масс. %.

	123р-008 (8)	143р-076 (6)	143р-078 (6)	143р-080 (8)
Sb	7.12	7.23	7.19	7.29
Cu	38.61	38.47	38.55	38.45
As	18.89	19.92	19.12	18.99
Zn	3.20	2.89	3.33	3.12
Ag	3.56	3.89	4.02	3.66
S	28.52	27.53	27.76	28.59
Сумма	99.90	99.93	99.97	100.10

При этом стоит отметить, что для зерен блеклых руд изученных месторождений не характерно проявление какой-либо зональности, что обычно свойственно блеклым рудам вулканогенных типов месторождений (Repstock, 2016). Это можно объяснить условиями формирования, а именно упорядоченностью процесса кристаллизации блеклых руд при постепенном снижении температуры рудообразующих растворов.

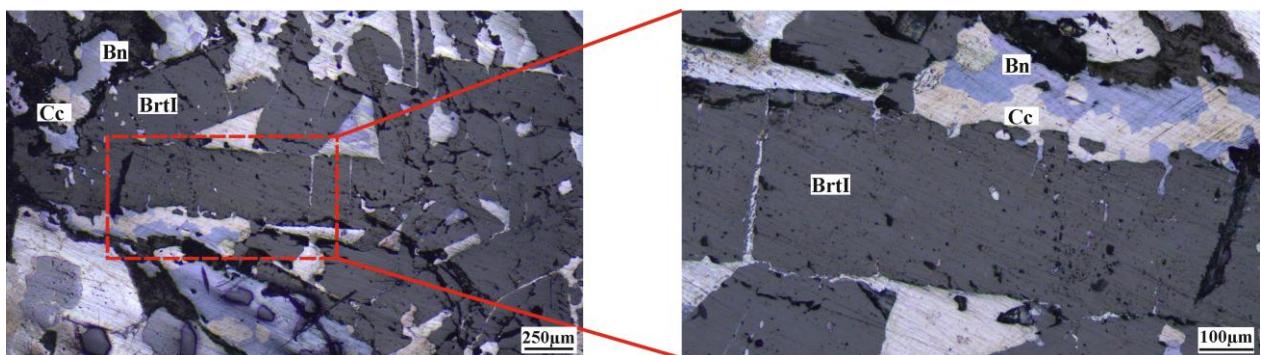


Рисунок 5.13 – Морфология обособлений и характер распределения минералов халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса. Борнит, теннантит и халькозин, заполняют пространство в интерстициях зерен барита I, корродируют его по периферийной части зерен, участками отмечается затекающий характер границ по отношению к зернам барита I. Снимки выполнены в отраженном свете поляризационного микроскопа.

Примечание: Bn – борнит; Brtl – барит; Cc – халькозин.

**Халькозин( $Cu_2S$ )** образует сплошные тонкозернистые массы или самостоятельные гипидиоморфные зерна, размером до 1–1.5 мм (Рисунок 5.11 б, в, г, д, е). В составе халькозина довольно устойчиво отмечается примесь серебра 0.7–3.8 масс. % (Таблица 5.10).

Таблица 5.10 – Химический состав халькозина из халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса. В скобках указано количество исследованных зерен. Результаты в масс. %.

	123р-008 (7)	143р-076 (7)	143р-078 (8)	143р-080 (8)
Cu	78.89	77.52	78.61	78.92
Ag	0.69	3.57	3.80	3.59
S	20.40	18.86	17.71	17.29
Сумма	99.89	99.95	100.12	99.80

Совместно с основными минералами – борнитом, теннантитом, халькозином, в данном парагенезисе отмечаются халькопирит II и галенит II генерации, а также ковеллин.

**Халькопирит II ( $CuFeS_2$ )** образует самостоятельные гипидиоморфные зерна, чаще тонкозернистые обособления (Рисунок 5.11 а, е), имеет довольно четкие границы с борнитом, халькозином и теннантитом. Размер отдельных зерен варьирует в пределах 0.01–0.25 мм. В его составе присутствует примесь серебра до 2.2 масс. %.

**Галенит II ( $PbS$ )** генерации встречается в виде единичных зерен, либо прожилков в ассоциации с штромейеритом, балканитом. Размер обособлений от 0.01–0.1 мм. В составе галенита также отмечается постоянная примесь серебра до 1.8 масс. %.

**Ковеллин**(*CuS*) встречается крайне редко, в частности развивается по халькозину, тенантиту, реже образует незначительные по мощности оторочки и просечки в халькопирите II генерации. В единичных случаях находится в ассоциации с золотом, среди зернистых агрегатов барита I (Рисунок 5.11 е, з).

Данная ассоциация представляет наибольший исследовательский и практический интерес в виду развития в ней минералов благородных металлов, относящихся к группе редких. При этом и основные минералы данной ассоциации (борнит, тенантит, халькозин) в качестве изоморфной примеси содержат серебро. Руды, где развита данная ассоциация, характеризуются довольно высокими содержаниями золота 42–64 г/т и серебра 900 г/т вплоть до ураганных 2000 г/т.

В ассоциации с сульфидами халькозин-тенантит-борнитового парагенезиса встречаются смешанные по составу *амальгамы золота и серебра, амальгамы серебра (шахнерит, евгенит)* (Рисунок 5.14 а, е), *самородное золото* (Рисунок 5.11 з), *полибазит, штромейерит, ялпайт, маккинстрийт, балканит* (Рисунок 5.14 а, б, д, е), а также *самородное серебро* (Рисунок 5.14 в, г).

**Штромейерит** ( $AgCuS$ ), **полибазит** ( $(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ ), **ялпайт** ( $Ag_3CuS_2$ ), **маккинстрийт** ( $Ag_5Cu_3S_4$ ), **балканит** ( $Cu_9Ag_5HgS_8$ ) образуют прожилки, гнездовые, линзовидные или неправильной формы обособления, совместно с галенитом II и амальгамами корродируют халькопирит II, борнит, тенантит. Размер их обособлений варьирует от 5 до 30 мкм.

Весьма схожая парагенетическая ассоциация минералов меди и серебра отмечена на месторождении Тагмут, при этом сульфиды (халькопирит, халькозин, борнит), находящиеся в ассоциации с вышеперечисленными редкими минералами также содержат в качестве изоморфной примеси серебро (Moussaid et al., 2023).

**Амальгамы серебра и золота** имеют локальное распространение, и пока диагностированы только на Зареченском месторождении. Встречаются, как амальгамы серебра, так и смешанные по составу золото+серебро (Таблица 5.11). Из амальгам серебра довольно уверенно диагностируется *шахнерит* ( $AgHg$ ) и *евгенит* ( $Ag_9Hg_2$ ), остальные амальгамы ( $Hg+Au+Ag$ ) находятся в тесной ассоциации, их обособления, как правило, меньше диаметра пучка энергодисперсионного спектрометра (рсма). Поэтому на данном этапе исследований разделить их на конкретные минеральные виды сложно.

Выполняют прожилки, линзочки, просечки, реже гнезда размером до 100–150 мкм, иногда находятся в ассоциации с ялпайтом, штромейеритом, золотом, локализуясь в межзерновом пространстве халькозина, борнита или тенантита. В целом поведение ртути на изучаемых месторождениях является достаточно интересным вопросом. Ее

присутствие в рудах указывает на участие в процессе минералообразования глубинного источника (Трухин и др., 1986; Лучшева и др., 2020). При этом значительные ее количества отмечаются только на поздних стадиях рудного процесса, а именно в наложенной стадии с халькозин-теннантит-борнитовой ассоциацией. Поэтому вопрос о происхождении ртутной минерализации на барит-полиметаллических месторождениях Змеиногорского рудного района еще далек от своего решения и требует дополнительных исследований.

**Самородное серебро (Ag)** образует перистые, дендритовые агрегаты, распределяющиеся вокруг зерен ранее образованных сульфидов (Рисунок 5.14 г), в частности халькопирита I, тетраэдрита. Участками встречается в виде тонких прожилков, либо обособлений неправильной формы, локализующихся в ранее выделившихся минералах. Размер зерен варьирует от 0.001–0.2 мм, в некоторых образцах Зареченского месторождения встречаются агрегаты серебра размером до 1–5 см.

Для серебра Зареченского месторождения отмечаются примеси Mo и Te – до 0.3 и 0.4 масс. % соответственно (Таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Химический состав редких минералов халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса. В скобках указано количество исследованных зерен. Результаты в масс. %.

Минерал	Кол-во определений (зерен)	Ag	Au	Cu	Hg	S	Sb	Mo	Te	Сумма
Самор. серебро	15	99.41	-	-	-	-		0.34	0.44	100.19
Шахнерит	6	40.42	-	-	59.53	-		-	-	99.95
Амальгамы Au и Ag	8	24.70	43.14	-	32.02	-		-	-	99.86
Евгенит	7	70.64			29.19					99.83
Полибазит	8	66.22	-	6.36		16.24	11.05			99.87
Шромейерит	10	43.10	-	35.52	-	21.30		-	-	99.92
Маккинстрит	6	60.79	-	23.91	-	15.02		-	-	99.72
Ялпант	8	67.72	-	16.23	-	16.10		-	-	100.05
Балканит	8	34.29	-	36.31	12.84	16.53		-	-	99.97
Золото	6	3.23	96.75	-	-	-		-	-	99.98

**Золото (Au)** в виде окружных (Рисунок 5.11 з) или неправильной формы обособлений, а также в виде тонких просечек (размером 2–15 мкм) в халькозине или на контактах зерен борнита, халькозина и теннантита. Тесная связь золота и блеклых руд, а

также с халькозином и борнитом и прежде не раз подчеркивалась многими исследователями на разных золоторудных объектах мира (Zhou, 2004). Золото в данной парагенетической ассоциации является наиболее высокопробным (Гаськов, 2023).

Наибольшее распространение минералов халькозин-борнит-теннантитового парагенезиса отмечается на Зареченском месторождении, А.А. Гармашом данная ассоциация фиксировалась и в рудах Змеиногорского месторождения (Гармаш, 1960).

По данным атомно-абсорбционного анализа содержания золота и серебра в рудах с выделенной ассоциацией достигают Au до 64 г/т, Ag до 900 г/т.

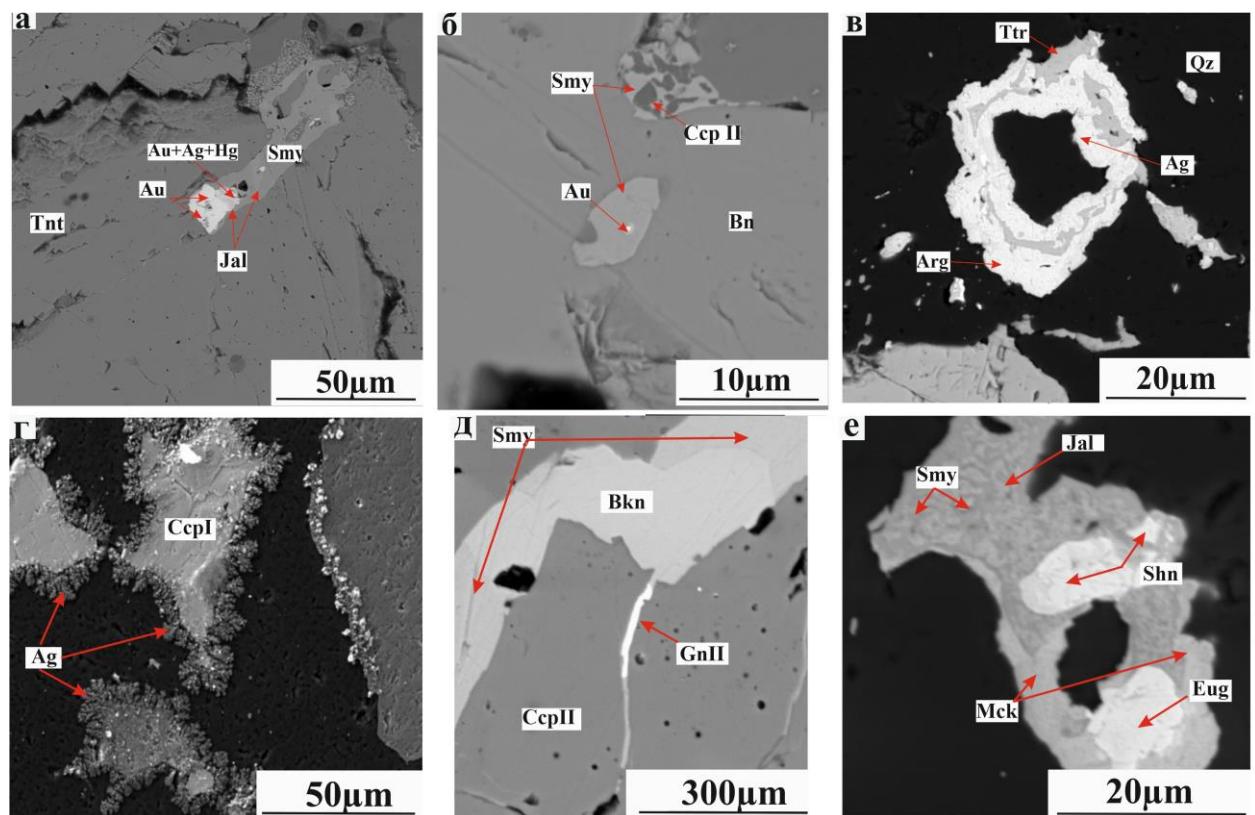


Рисунок 5.14 – Морфология обособлений и характер распределения редкой минерализации халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса: а – прожилок штромейерита в краевой части прожилка обособление самородного золота в ассоциации с ялпайтом и амальгамами золота и серебра; б – обособление штромейерита в тесной ассоциации с халькопиритом II и золотом, корродирующие борнит; в – кольцеобразное, зональное обособление, сложенное тетраэдритом, по которому развивается аргентит, по аргентиту в свою очередь развивается самородное серебро; г – дендритовые агрегаты самородного серебра, развивающиеся по краевым частям халькопирита I; д – прожилок, сложенный штромейеритом в ассоциации с балканитом и галенитом II; е – обособления штромейерита в ассоциации с ялпайтом, шахнеритом, евгенитом и маккинстриитом (а–е образцы Зареченского месторождения). Снимки а–в, д–е, получены на сканирующем электронном микроскопе в режиме BSE (обратно-отраженных электронов); снимок г – в режиме SE (вторичных электронов).

Примечание: Ag – самородное серебро; Au – самородное золото; Arg – аргентит; Bkn – балканит; Bn – борнит; Ccp – халькопирит; Eug – евгенит; Gn – галенит; Jal – ялпайт; Mck – маккинстриит; Shn – шахнерит; Smy – штромейерит; Ttr – тетраэдрит.

### **Карбонат-гипсовая парагенетическая ассоциация**

К выделенному парагенезису относится – кальцит II, доломит, флюорит и гипс, образующие прожилки и гнезда (Рисунок 5.11), секущие ранее образованные парагенезисы. Отмечается в образцах в ассоциации с халькозин-теннантит-борнитовым парагенезисом.

Развиваются в виде тонко- и мелкозернистых обособлений. *Кальцит II и доломит* в виде самостоятельных идиоморфных ромбоэдрических зерен или тонко- и мелкозернистых агрегатов, с размером отдельных зерен 0.015–0.12 мм. Участками в ассоциации с идиоморфными октаэдрическими зернами *флюорита*, размером до 0.15 мм, а также таблитчатыми зернами *гипса*, с размером зерен 0.05–0.2 мм.

### **5.3 Последовательность минералообразования**

При выделении последовательности минералообразования исследуемых объектов во внимание принималось прежде всего взаимоотношение минеральных видов, их текстурно-структурные и микроструктурные характеристики.

Названия стадиям даны в соответствии с выделенными парагенезисами. Под стадией понимается периодичность процесса формирования гидротермального месторождения, обусловленная прерывистым поступлением рудоносных растворов в область рудоотложения. Выражается в образовании последовательного ряда разновозрастных минеральных парагенезисов руд и гидротермальноизмененных пород (Геологический словарь, 1973). Перерыв между стадиями рудоотложения обычно соответствует тектоническому покою, завершающемуся в начале новой стадии, тектоническим раскрытием рудной полости, сопровождающимся дроблением минерального вещества предшествующей стадии рудообразования (Смирнов, 1976). Для стадии минералообразования характерно изменение температуры, химизма растворов и элементов примесей, а также смена парагенезисов (Петровская, 1966).

Исследуемые месторождения образовались в результате гидротермально-метасоматического процесса. Гидротермальная деятельность, стимулируемая глубинными магматическими очагами, неоднократно возобновлялась, сопровождаясь дроблением, переотложением и замещением ранних минеральных ассоциаций более поздними ассоциациями в рамках отдельных стадий.

Таким образом, при детальном минераграфическом исследовании руд выделены следующие стадии минералообразования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (названы в соответствии с выделенными

парагенезисами): хлорит-серицит-кварцевая (*дорудная стадия*), галенит-халькопирит-сфалеритовая (*рудная стадия*), гематит-кальцит-баритовая (*пострудная стадия*), халькозин-теннантит-борнитовая (*наложенная рудная стадия*), карбонат-гипсовая (*поздняя пострудная*).

*Дорудная стадия*, результатом которой является образование окорудных метасоматитов, представлена хлорит-серицит-кварцевым с пиритом I парагенезисом, развивающимся как в лежачем, так и в висячем боках месторождений.

В образцах полиметаллических руд Зареченского месторождения были диагностированы остроугольные обломки не только микрокварцитов, (Рисунок 5.15 а, в), но и окорудных метасоматитов (Рисунок 5.15 а, б), сцементированные сульфидным мелко-, среднезернистым агрегатом, представленным ассоциацией сфалерита Ia, пирита II, халькопирита I, галенита I.

Остроугольные обломки микрокварцитов довольно часто диагностируются в изученных рудах Змеиногорского, Стрижковского и Зареченского месторождений, также они встречаются и в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах. Тела микрокварцитов фиксируются в лежачих боках рудных тел на всех трех изученных месторождениях, и были образованы при интенсивном окремнении алевролитов нижней терригенной пачки нижнемельничной подсвиты. Этот факт, достаточно уверенно позволяет предполагать явную дорудность этих образований, являющихся результатом гидротермальной деятельности кислых растворов, функционирующих до образования изучаемых объектов.

Далее при относительно спокойном, периодически сменяющимся на активный, тектонических режимах, происходило накопление перекрывающих отложений – средней и верхней пачек нижнемельничной подсвиты ( $D_{1-2}m_1$ ). Периоды активизации тектонического режима в раннем девоне (пражское время) способствовали деятельности гидротермальных растворов, формирующих барит-полиметаллические месторождения Змеиногорского рудного района.

Наличие же обломков окорудных метасоматитов в рудах свидетельствует том, что между дорудной и последующими рудными стадиями в пределах изученного рудного района проявлялась значительная тектоническая активность, способствующая поступлению новых порций гидротермальных растворов, несущих основную металлоносную нагрузку.

*Рудной стадии* соответствует галенит-халькопирит-сфалеритовый минеральный парагенезис.

Одним из первых в данной стадии кристаллизовался пирит II. Пирит II в этой ассоциации представлен идиоморфными зернами, которые в свою очередь довольно часто

катализированы, корродируются и замещаются более поздними сульфидами, а именно сфалеритом Ia, халькопиритом I, галенитом I. При этом пирит II руд довольно часто обнаруживает зональное строение и примесь мышьяка в составе, чем отличается от пирита I окорудных пород. В верхних горизонтах рудных тел отмечается пирита IIb с колломорфным строением. Морфология его агрегатов является результатом смешения флюида с метеорными водами. Между зонами в пирите IIb отмечаются более поздние по времени выделения сульфиды – сфалерит IIb, галенит I, тетраэдрит.

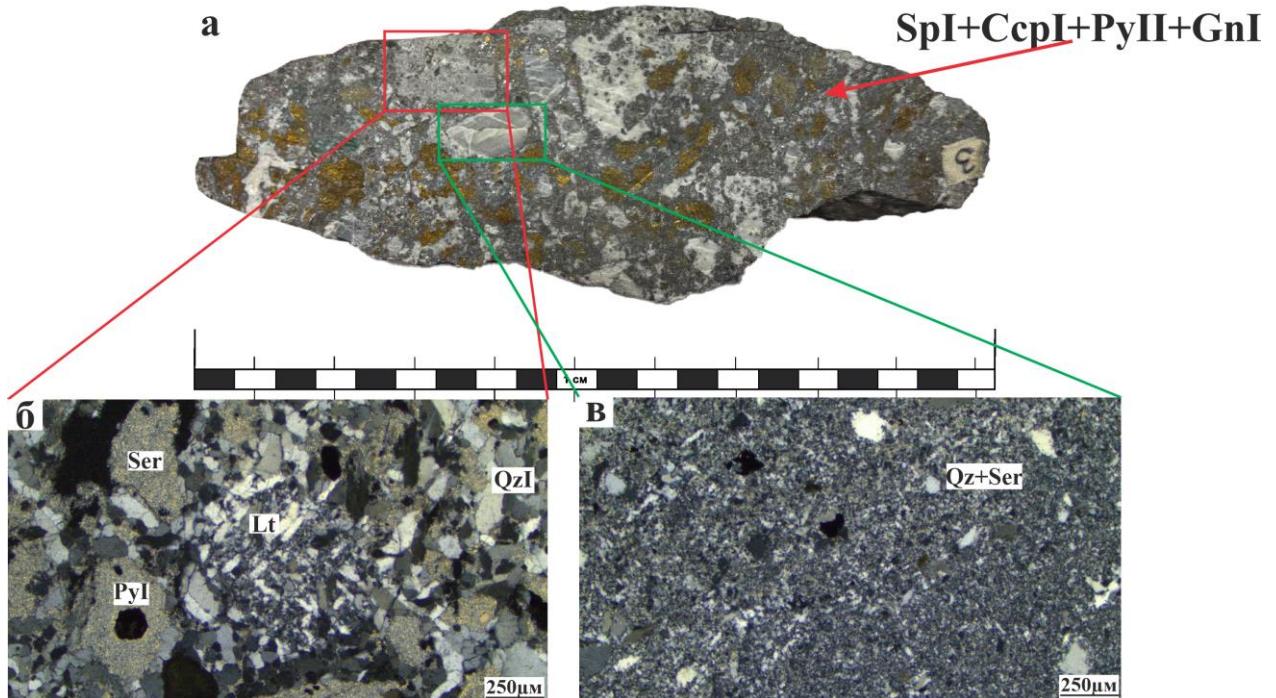


Рисунок 5.15 – Брекчевые обломки в образце полиметаллических руд Зареченского месторождения, сцементированные сульфидной массой, в составе которой присутствует сфалерит I, пирит II, галенит I, халькопирит I. На снимках: а – остроугольные обломки окорудных метасоматитов и микрокварцитов; б – обломок хлорит-серицит-кварцевого окорудного метасоматита, с вкрапленными идиоморфными зернами пирита I; в – обломок микрокварцита с гипидиоморфными зернами пирита I? Снимки б и в получены в поляризационном микроскопе в скрещенных николях.

*Примечание:* Lt – литокласти; Py – пирит; Qz – кварц; Ser – серицит.

Однако стоит отметить существование в рудах фрамбоидального пирита, образующего почки, которые в свою очередь, при возникшем гидротермально-метасоматическом процессе перекристаллизовывались в гранобластовый агрегат. Генезис такого пирита может быть связан с периодом формирования микрокварцитов, либо же он кристаллизовался во вмещающих осадочных породах – аргиллитах и алевролитах.

Вслед за пиритом II в рудной стадии кристаллизовался сфалерит I, участками развиваясь по зернам пирита II, корродируя их, или цементируя. Несколько позже образовывался халькопирит I, в виде самостоятельных зернистых масс, зачастую

корродируя пирит II или сфалерит Ia по периферийной части зерен. Часто наблюдаются случаи цементации халькопиритом I катализированных фрагментов пирита II.

Галенит I корродирует и замещает ранее образованные пирит I, сфалерит Ia, b и халькопирит I. Часто имеет заливообразные контакты с ранее образованными сульфидами. Тетраэдрит, находящийся в ассоциации с галенитом I, в виде прожилков, просечек, тонко- и мелкозернистых агрегатов, развивается по ранее образованным сульфидам: сфалериту Ia, халькопириту I, пириту II.

Часто отмечаются случаи, когда тетраэдрит развивается по халькопириту I, или сечет его в виде прожилков.

В этой же ассоциации кристаллизовался сфалерит I<sup>b</sup> генерации, полностью освобожденный от эмульсионной вкрапленности халькопирита I и имеющий на порядок ниже содержания примесей железа и кадмия.

При этом по характеру текстур руд данной ассоциации, а также микроструктур, а именно наличию зеркал скольжения, микроструктур деформации в галените, можно предполагать активное действие тектоники в процессе минералообразования данной стадии и после нее, что, вероятно приводило к активизации и подновлению рудоподводящих структур и минералообразующей среды.

В ассоциации с сульфидами присутствует кварц II, гранобластовые агрегаты которого цементируют ранее образованные сульфиды, а также идиоморфные зерна барита I генерации, сцементированные в свою очередь сульфидным агрегатом.

Что касается появления барита I в ассоциации с сульфидными минералами, то совершенно не исключены нестабильные условия минералообразующей среды в пределах стадии, заключающиеся совместном образовании сульфидов и сульфата, такое возможно при значительной активности кислорода в растворе в связи с перепадом парциального давления водорода в системе, который в свою очередь стабилизирует равновесие в системе и активность кислорода (Голубев, Шарапов, 1974).

В эту же стадию кристаллизовались минералы теллура и висмута, обособления которых корродируют и замещают ранее образованный пирит II, халькопирит I и галенит I.

*Пострудная стадия* характеризуется кристаллизацией барита II, кальцита I и гематита. Минералы данной стадии выполняют межзерновое пространство в ранее образованных сульфидах, цементируя их. При этом повсеместно отмечаются случаи выполнения секущего положения минералов данного парагенезиса по отношению к парагенезису рудной стадии. Барит II генерации на всех трех изученных месторождениях

образует практически мономинеральные баритовые руды, локализующиеся в верхних частях разрезов.

В результате вышеобозначенных стадий был сформирован основной объем руд месторождений.

Наличие многочисленных разрывных нарушений, непосредственная близость к крупному массиву, представленному батолитом, сложенному породами алейского ( $D_{1a}$ ) и змеиногорского ( $D_{2-3 z}$ ) комплексов (1–4 фазы), внедрившихся в раннем, среднем-позднем девоне, и контактирующего с изучаемыми рудными объектами по крупному региональному разлому, сыграло положительную роль для проникновения новых (более поздних по отношению к уже сформированным рудам) порций флюида. Деятельность этого флюида способствовала формированию халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса на Зареченском и Змеиногорском месторождениях, выделенного в *наложенную стадию*. Данный парагенезис отмечается в виде прожилков, просечек и гнезд, развивающихся по ранее образованным барит-полиметаллическим рудам.

Поскольку этот более поздний по времени возникновения флюид накладывался на уже сформированные руды, его воздействие привело к взаимствованию рудных компонентов и в некоторой степени обогащению руд. Сформированная этим флюидом ассоциация представляет собой более высокомедный парагенезис (халькозин, борнит, ковеллин) с проявлением редких минералов золота и серебра.

Далее происходило формирование карбонат-гипсового парагенезиса, минералы которого часто в виде прожилков или гнезд секут все ранее выделенные парагенезисы, в том числе и халькозин-теннантит-борнитовый. Данный парагенезис выделен в *позднюю пострудную стадию*.

### **В результате исследований:**

- 1) Установлен сложный полистадийный характер формирования барит-полиметаллического оруденения Змеиногорского рудного района. Руды сформированы гидротермально-метасоматическим механизмом отложения, в некоторой степени на Зареченском месторождении отмечается комбинация гидротермально-осадочного и гидротермально-метасоматического механизмов рудоотложения.
- 2) Выделены основные парагенетические ассоциации, соответствующие стадиям минералообразования: хлорит-серицит-кварцевая (дорудная стадия), галенит-халькопирит-сфалеритовая (рудная стадия), гематит-кальцит-баритовая (пострудная стадия), халькозин-теннантит-борнитовая (наложенная стадия), карбонат-гипсовая

(поздняя пострудная). Вещественная эволюция рудного процесса отражена в схеме последовательности минералообразования изученных объектов (Рисунок 5.16).

- 3) В составе выделенных ассоциаций установлены не диагностированные ранее редкие минералы: гринокит, амальгаммы золота и серебра, галеновисмутит, самородный висмут, пильзенит, балканит, маккинстриит.
- 4) Выявлены типоморфные, в том числе и типохимические особенности рудных минералов, в частности показана постоянная примесь серебра в тетраэдрите, халькозине, борните, тенантите, халькопирите II и галените II.

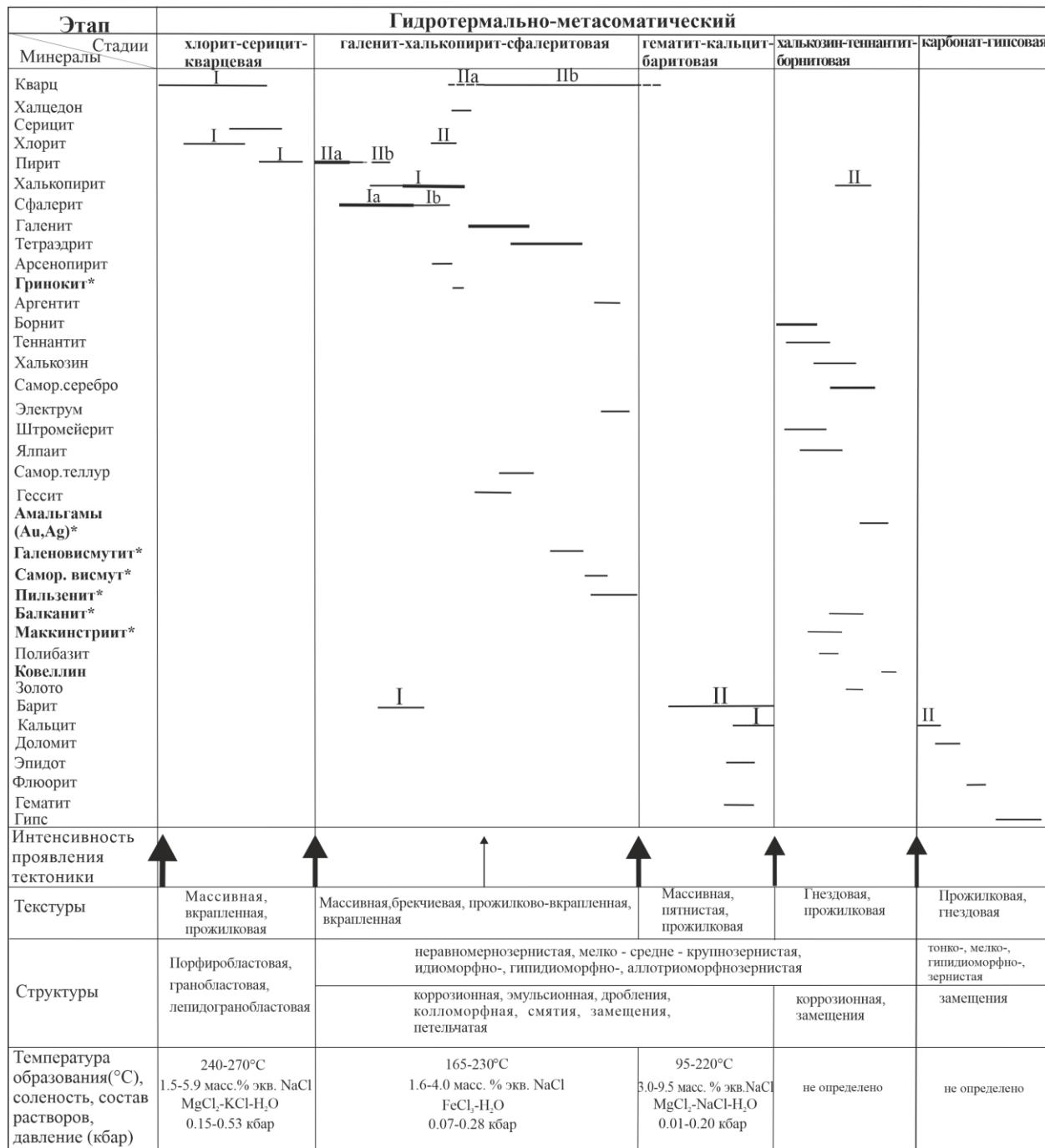


Рисунок 5.16 – Схема последовательности минералообразования руд Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского барит-полиметаллических месторождений.

Примечание: \* не диагностированные ранее минералы.

## 6. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### 6.1 Стабильные изотопы

Изотопный состав серы сульфидных минералов гидротермальных месторождений зависит от источника гидротермальных растворов и физико-химических условий кристаллизации сульфидных минералов (Seal, 2006, Reed, 2006).

Исследование стабильных изотопов выполнены с целью определения потенциальных источников вещества, в частности серы, а также углерода и кислорода. Изотопы серы изучены в образцах сульфидов, в последовательно сменяющих друг-друга парагенезисов. Изотопы углерода и кислорода определены в кальците, из кварц-карбонатных жил подстилающей корбалихинской свиты, являющихся дорудными образованиями, а также в кальците I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса, и кальците II из карбонат-гипсового парагенезиса.

### 6.2 Изотопный состав серы сульфидов

Результаты изотопного анализа серы  $\delta S^{34}$ , полученные по сульфидам всех трех изученных месторождений, а именно пириту I и II, сфалериту Ia и b, халькопириту I, галениту I, блеклым рудам (тетраэдриту и тенантиту), а также борниту, представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Таблица результатов изотопного анализа серы  $\delta S^{34}$  сульфидов выделенных парагенезисов.

	Номер образца	Минерал	$\delta S^{34}$ CDT, ‰
<i>Пирит I из хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса</i>			
1.	14Стр-083	Пирит I	+1.6
2.	14М3-183	Пирит I	-1.8
3.	143р-020	Пирит I	+2.7
4.	143р-028	Пирит I	-0.9
5.	143р-026	Пирит I	-0.5
<i>Сульфиды из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса</i>			
6.	12Стр-108/1	Пирит II	-1.9
7.	12Стр-133	Пирит II	-0.2
8.	143р-072/1	Пирит II	-1.5
9.	133м-128/1	Сфалерит Ia	-1.2

Окончание таблицы 6.1

10.	133м-130	Сфалерит Ia	-1.5
11.	12Стр-109/1	Сфалерит Ia	-1.9
12.	14Стр-165/1	Сфалерит Ia	-2.3
13.	14Стр-184/1	Сфалерит Ia	-3.0
14.	133м-128/2	Халькопирит I	0.0
15.	12Стр-108/1	Халькопирит I	-3.3
16.	12Стр-113	Халькопирит I	-1.2
17.	143р-072/2	Халькопирит I	-1.9
18.	143р-008	Халькопирит I	-4.6
19.	13Стр-124	Сфалерит Ib	+4.6
20.	143р-056/1	Сфалерит Ib	+3.9
21.	143р-063	Сфалерит Ib	+6.4
22.	12Стр-109/2	Галенит I	-3.6
23.	14Стр-165/2	Галенит I	-4.4
24.	143р-056/2	Галенит I	+1.3
25.	143р-066	Галенит I	+0.5
26.	13Стр-160	Тетраэдрит	-3.3
27.	123р-002	Тетраэдрит	-3.0
28.	133р-007	Тетраэдрит	-3.7
<i>Сульфиды халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса</i>			
29.	143р-076/1	Борнит	-8.9
30.	143р-080/1	Борнит	-8.2
31.	143р-076/2	Теннантит	-12.8
32.	143р-080/2	Теннантит	-13.6

Стоит отметить, что значительные вариации полученных изотопных значений от +6.4 до -13.4‰ для сульфидов изученных барит-полиметаллических месторождений свидетельствует о полигенном источнике их формирований.

Пирит I окаторудных метасоматитов и пирит II руд характеризуются значениями от -0.9 до 2.7‰ (среднее 1‰); сфалерит Ia и халькопирит I галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса -1.2 до -3‰ (-2.0‰) и от 0 до -4.6‰ (-2.2‰), соответственно; сфалерит Ib этого же парагенезиса 3.9 до 6.4‰ (5.1‰), борнит и теннантит из халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса от -8.2‰ до -13.6‰.

Схематическое изображение изменения значений  $\delta^{34}\text{S}$  относительно выделенных стадий представлено на рисунке 6.1.

Стоит отметить, что сульфиды изученных гидротермальных барит-полиметаллических месторождений имеют несколько облегченный изотопный состав, в то время как большинство объектов колчеданной формации Казахстанского (Дистанов, 1991) и Уральского регионов характеризуются устойчивым утяжеленным составом (Замятин, 2019).

Сульфиды, со значением серы 0 до  $\pm 3\text{‰}$ , как правило, указывают на ее мантийный источник (Seal, 2006). К таковым на изученных объектах можно отнести пирит I и II, сфалерит Ia, халькопирит I. Галенит I и тетраэдрит характеризуются несколько облегченными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  ( $-3.7 - -4.4\text{‰}$ ), что указывает на коровую природу серы. Утяжеление  $\delta^{34}\text{S}$  отмечающееся в сфалерите Ib ( $+6.4\text{‰}$ ) может свидетельствовать о вовлечении в процесс рудогенеза серы вмещающих вулканогенно-осадочных пород.

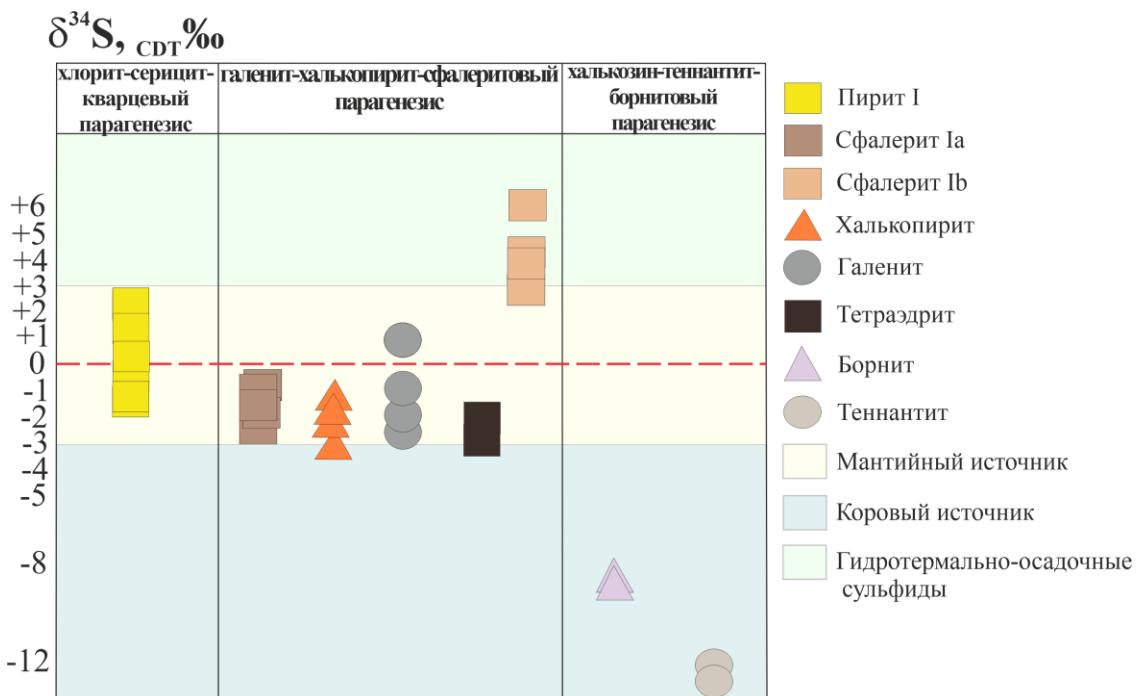


Рисунок 6.1 – Вариации изотопного состава серы сульфидов барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района относительно выделенных стадий минералообразования.

Самые облегченные значения  $\delta^{34}\text{S}$  борнита и теннантита (халькоzin-теннантит-борнитовый парагенезис) по отношению к ранее выделившимся сульфидам (халькопириту I, пириту I и II, сфалериту I, тетраэдриту, галениту) можно объяснить заимствованием серы из ранее образованных сульфидов и частичным ее окислением, происходящем при смене потенциала минералообразующего флюида. В результате чего происходит разделение изотопов между окисленными и восстановленными формами

серы, при этом восстановительные формы обогащаются легким изотопом  $S^{32}$  (Гриненко, 1974).

Полученные значения соотносятся с данными сульфидов подобных колчеданных провинций, находящихся на территории РФ (Рисунок 6.2), что подтверждает, принадлежность изученных объектов к изучаемому формационному типу (Hoefs, 2009).

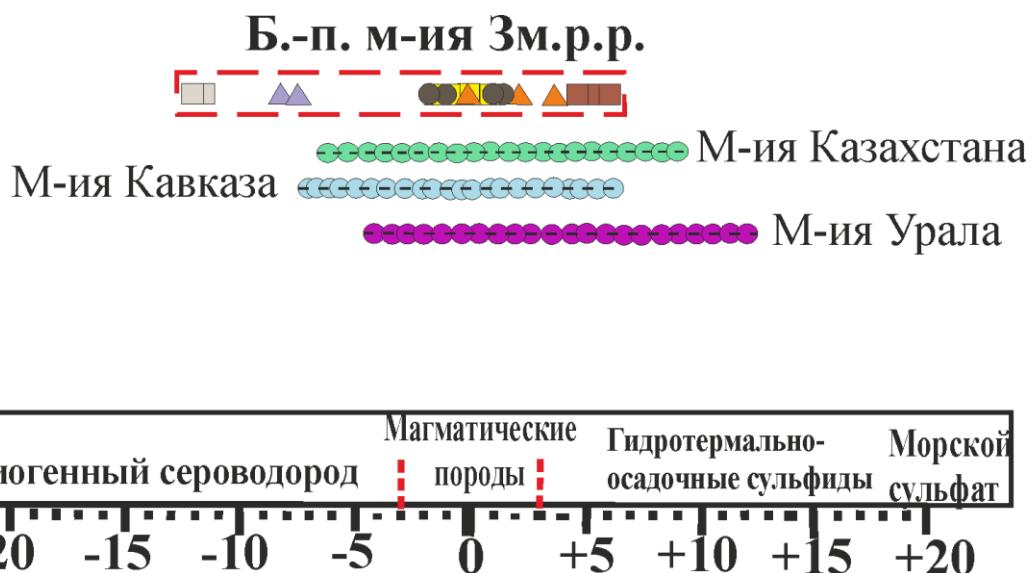


Рисунок 6.2 – Положение месторождений Змеиногорского рудного района на схеме распределения  $\delta^{34}S$ , относительно основных маркеров. Изотопный состав серы сульфидов из магматических пород (гранитоидов) приведен по (Ohmoto, Rye, 1979, 1981); колчеданных месторождений Кавказа (Ковалев и др, 1993; Грознова, 2009), Урала (Замятин, 2019; Целуйко, 2015, 2022), Казахстана (Дистанов, 1991; Дьячков, 2021); определения  $\delta^{34}S$  для барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района – авторские.

Также о мантийной природе рудного вещества свидетельствуют восстановительные условия формирования руд, в частности когда в них содержатся самородные элементы, а в газово-жидких включениях отлагающихся минералов присутствует значительное количество  $CH_4$ ,  $N_2$  и  $CO$ , как и в случае руд изученных барит-полиметаллических месторождений, где в ассоциации с сульфидами присутствуют самородный висмут и теллур. Подобная ситуация фиксируется и в рудах месторождений Лениногорского района, являющихся аналогами изученных, где широко распространен самородный висмут (Авдонин, Сергеева, 2002), а в газовой фазе включений из минералов руд, с помощью масс-спектроскопических исследований установлены восстановленные флюидные компоненты:  $CH_4$ ,  $NH_4$ ;  $H_2S$ ;  $CO$ ;  $N_2$  (Попов и др., 1995).

### 6.3 Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов

Исследование изотопных характеристик углерода и кислорода было проведено для кальцита из кварц-карбонатных жил, секущих метаморфизованные отложения корбалихинской свиты (PZ<sub>1</sub>kr), также для кальцита I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса, и для самого позднего кальцита II, секущего халькозин-теннантит-борнитовый парагенезис. Полученные изотопные характеристики для кальцита, а также расчетные для флюида приведены в таблице 6.2.

Таблица. 6.2 – Результаты исследования изотопных характеристик углерода и кислорода кальцита из разных ассоциаций.

Минерал	Парагенезис	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}\text{\%}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}\text{\%}}$	Расчетные для флюида	
				$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$
Кальцит	Кварцевые жилы	-1.6	9.4	-4.5	-4.5
		-1.8	9.4	-4.7	-4.5
Кальцит I	Гематит-кальцит-баритовый	-13.3	16.6	-15.2	0.8
		-17.4	19.3	-19.3	3.5
Кальцит II	Карбонат-гипсовый	1.1	-0.9	-1.8	0.9
		1.1	-1.1	-1.8	1.1

В результате, кальцит жил метаморфизованной корбалихинской свиты фиксирует значения  $\delta^{13}\text{C}$  -1.8 – 1.6 ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  – 9.4 ‰. Кальцит I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса характеризуется более облегченными значениями, варьирующими  $\delta^{13}\text{C}$  -13.3 – -17.4 ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  16.6 – 19.3 ‰. Самый поздний кальцит II, из карбонат-гипсового парагенезиса,  $\delta^{13}\text{C}$  1.1 ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  -1.1 ‰.

Расчетные показатели  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  флюида определялись с использованием формул:  $\Delta = \delta^{18}\text{O} - 1000 \ln \alpha \text{O}^{18}$  и  $\Delta = \delta^{13}\text{C} - 1000 \ln \alpha \text{C}^{13}$  (Keith, et al., 2016, Xu, 2011).

Для расчета учитывалась максимальная температура гомогенизации флюидных включений кальцита каждой из изученных ассоциаций.

Кислород рассчитывался по паре кальцит –  $\text{H}_2\text{O}$  (Zheng, 1999), а углерод по паре кальцит –  $\text{CO}_2$  (по Ohmoto, Rye 1979). Полная методика подсчетов заимствовалась из работ (Keith et. al., 2016).

Таким образом, расчетные значения  $\delta^{13}\text{CO}_2$  флюида составляют: для кальцита жил -4.5 – -4.7 ‰, кальцита I гематит-кальцит-баритового парагенезиса -15.2 – -19.3 ‰, кальцита II карбонат-гипсового парагенезиса -1.8 ‰ (Рисунок 6.3).

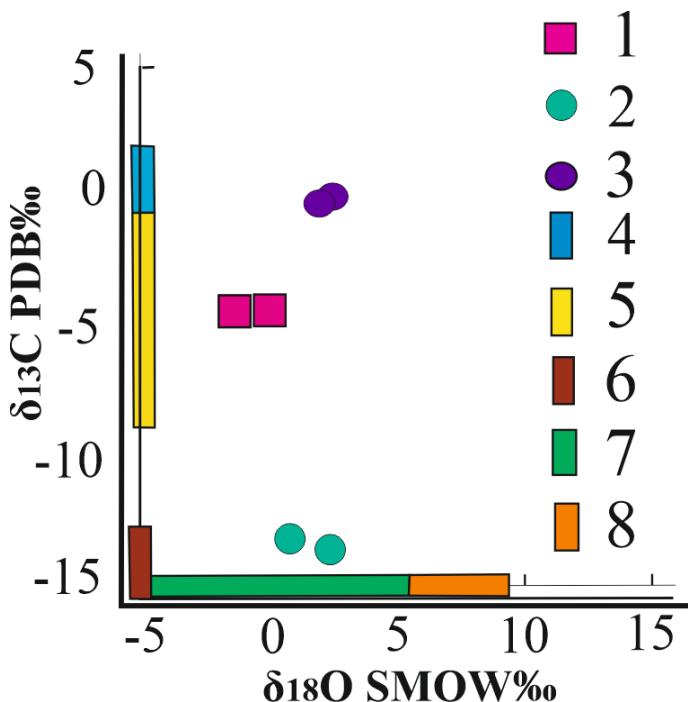


Рисунок 6.3 – Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  флюидов, из которых кристаллизовался кальцит разных парагенезисов барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района: 1 – кальцит кварц-карбонатных жил (Pz1kr); 2 – кальцит I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса; 3 – кальцит II из карбонат-гипсового парагенезиса; 4 – углерод морских известняков; 5 – углерод магматического или глубинного корового флюида; 6 – биогенный углерод; 7 – кислород метеорных вод; 8 – кислород магматической воды (1–3 – авторские; 4 – 7 по данным Галимов, 1968, Ohmoto, 1997; Hoefs, 2009).

Таким образом, расчетные значения  $\delta^{13}\text{CO}_2$  флюида составляют: для кальцита жил -4.5 – -4.7 ‰, кальцита I гематит-кальцит-баритового парагенезиса -15.2 – -19.3 ‰, кальцита II карбонат-гипсового парагенезиса -1.8 ‰ (Рисунок 6.3).

Расчетные величины  $\delta^{18}\text{H}_2\text{O}$  флюида: для кальцита жил -4.5‰, для кальцита I гематит-кальцит-баритового парагенезиса 0.8 – 3.5 ‰, для кальцита II карбонат-гипсового парагенезиса 0.9 – 1.1 ‰. По полученным изотопным данным в формировании кальцита жил участвовал углерод, поступивший во флюид из глубинного корового источника.

Наиболее облегченными значениями характеризуется кальцит I гематит-кальцит-баритового парагенезиса – от -15.2 до -19.3 ‰. Столь облегченные значения обычно характерны биогенным соединениям (Галимов, 1968), которые в значительной степени содержатся во вмещающих оруденение алевролитах и аргиллитах.

Углерод кальцита II карбонат-гипсового парагенезиса заимствовался из вмещающих морских известняков.

Полученные изотопные данные кислорода флюида для кальцита трех парагенезисов указывают на смешение рудоносного флюида с метеорной водой.

## 6.4 Флюидные включения

### Термокриометрия.

С целью определения состава и параметров минералообразующих сред, формировавших месторождения, были изучены флюидные включения в минералах хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса (кварц I), галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса (сфалерит Ia и b, кварц II), а также гематит-кальцит-баритового парагенезиса (барит II, кальцит I). Обнаружены первичные, первично-вторичные и вторичные флюидные включения. Термо- и криометрическим исследованиям были подвергнуты только первичные включения.

Среди первичных по фазовому составу при комнатной температуре выделяются следующие типы.

Тип I – двухфазные водно-солевые включения ( $\text{ЖH}_2\text{O}+\text{ГH}_2\text{O}$ ). Соотношение жидкой и газовой водных фаз меняется от 90:10 до 60:40, соответственно.

Тип II – однофазные водные включения. Характерны для кварца II, ассоциирующего с сульфидами, а также барита II.

Тип III – трехфазные включения водно-солевые включения, содержащие твердую фазу в виде кристалликов халькопирита ( $\text{ЖH}_2\text{O}+\text{ГH}_2\text{O}+\text{K}$ ). Соотношение жидкой и газовой водных фаз меняется от 50:20:30 до 40:20:40, соответственно. Характерны для сфалерита Ia.

Тип IV – трехфазные водно-углекислотные ( $\text{ЖH}_2\text{O}+\text{ЖCO}_2+\text{ГCO}_2$ ), с сосуществующими жидкой и газовой фазами углекислоты. При этом соотношение фаз меняется в пределах от 40:40:20 до 60:20:20 соответственно. Отмечаются в сфалерите Ib.

Результаты микротермометрических исследований 286 первичных флюидных включений кварца I, сфалерита Ia и b, кварца II, барита II и кальцита I приведены в таблице 6.3. Все изученные включения представляют собой газово-жидкие двухфазные вакуоли чаще неправильной или овальной формы, реже формой отрицательных кристаллов (ограниченных полостей, соответствующих кристаллографическим формам кристалла – хозяина). Они содержат водно-солевой раствор и газовый пузырь, объемом 10–30 об. %. При криометрических исследованиях низкокипящие газы не были обнаружены. Газовая фаза во включениях представляет собой водяной пар, с примесью других газов. Давление минералообразующего флюида было рассчитано в соответствии с методикой, приведенной в работе M. Steele-MacInnes, где учитывалась температура плавления льда и температура гомогенизации (Steele-MacInnes et al, 2012).

Гомогенизация изученных флюидных включений происходила при температуре от 90 до 270°C преимущественно в жидкую фазу. Начальное плавление льда (=Т эвт) во

включениях происходит в интервале от -43 до -23°C, что говорит о вероятном присутствии в растворе хлоридов Na, K и Mg (по Борисенко, 1977). С учетом конечной температуры плавления льда соленость флюида составляет 1.6 – 9.5 масс. %, в NaCl-эквиваленте.

Плотность водно-солевых включений рассчитывалась исходя из температуры общей гомогенизации и солености (Steele-MacInnis et al., 2012).

Размеры включений не превышают 4 – 25 мкм, в редких случаях встречаются до 30 – 50 мкм. Столь незначительные по размерам включения образуются при быстрой кристаллизации в условиях нестабильной минералообразующей среды (Рёдер, 1987).

Признаки гетерогенизации раствора наблюдались в образцах барита II.

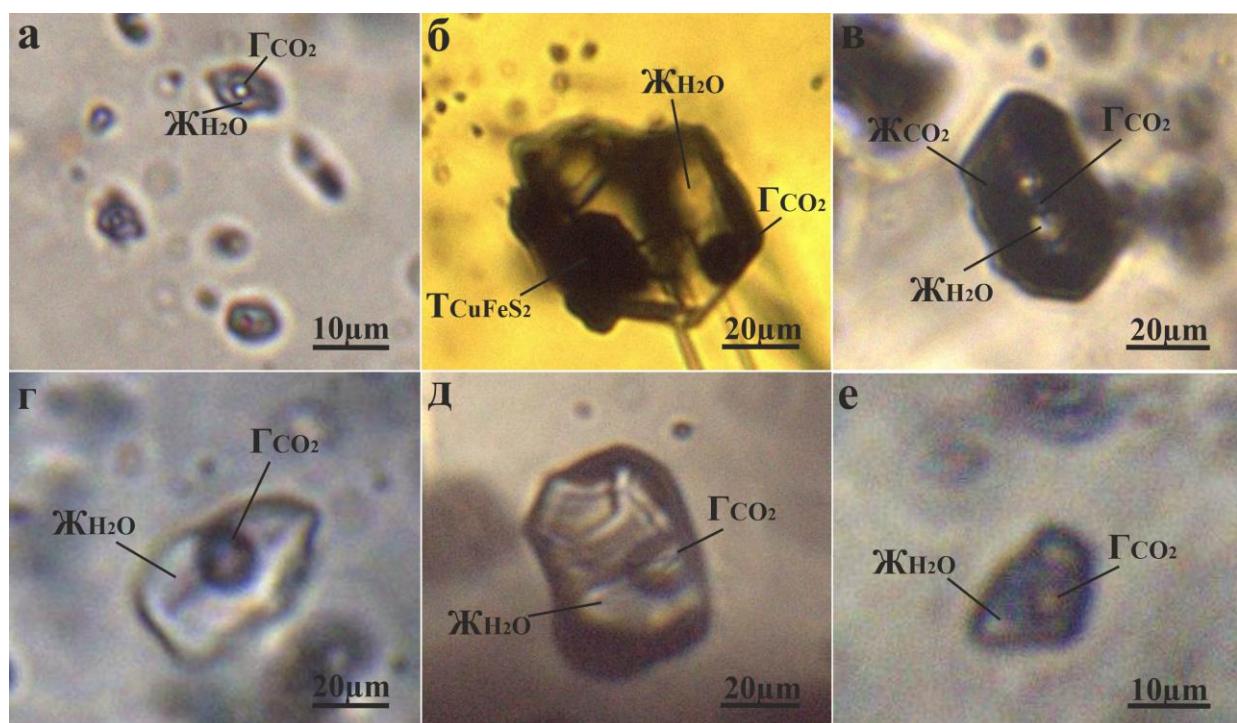


Рисунок 6.4 – Флюидные включения в минералах выделенных парагенезисов: а – группа двухфазных (Ж+Г) включений в кварце I (хлорит-серицит-кварцевый парагенезис); б – трёхфазное (Ж+ Г+Т) включение в сфалерите Ia (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис); в – двухфазное (Ж+Г) включение в сфалерите Ib (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис); г – двухфазное (Ж+Г) включение в кварце II (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис); д – двухфазное (Ж+Г) включение в барите II (гематит-кальцит-баритовый парагенезис); е – двухфазное (Ж+Г) включение в кальците I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса.

В кварце I окорудноизмененных пород (выполняющем матрицу метасоматитов) отмечаются, первичные двухфазные (Ж+Г) (Рисунок 6.4 а) включения с температурой гомогенизации в жидкую фазу 230 – 270 °С. Реже встречаются однофазные (вторичные) существенно водные включения.

Растворы, законсервированные во включениях, имеют соленость 1.5 – 5.9 масс. % NaCl экв и содержат в газовой фазе CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HSO<sub>4</sub>. Полученные значения температуры эвтектики кварца околоврудных пород, варьирующие в пределах от – 25 до –36°C, свидетельствуют о том, что растворы включений относятся к хлоридно-калий-натриевому типу солевых систем – NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O (T<sub>эвт.</sub> = –23.5°C), MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (T<sub>эвт.</sub> = –33.6°C), возможно MgCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O (T<sub>эвт.</sub> = –35°C). Плотность растворов составляла 0.82–0.91 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.15 – 0.53 кбар.

Сфалерит Ia (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис) характеризуется двухфазными (Ж+Г), чаще трехфазными (Ж+Г+Т) включениями, где твердая часть, по данным рамановской спектроскопии представлена тетраэдрическими кристалликами халькопирита (Рисунок 6.4 б). Полученные значения температуры эвтектики сфалерита и кварца, варьирующие в пределах от – 28 до –43°C, свидетельствуют о том, что растворы включений относятся к хлоридно-магний-железистому типу солевых систем – FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (T<sub>эвт.</sub> = –36.5°C), MgCl<sub>2</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O (T<sub>эвт.</sub> = –37.8°C).

Для сфалерита Ia температура гомогенизации и концентрация солей соответствуют 217 – 231 °C и 1.6 – 4.0 масс. % NaCl экв. Во включениях сфалерита Ia содержатся H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (liquid), твердая часть – халькопирит. Плотность растворов составляет 0.79 – 0.91 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.22 – 0.28 кбар.

В сфалерите Ib преимущественно содержатся двухфазные включения (Ж+Г) (Рисунок 6.4 в). Температура гомогенизации и концентрация солей характеризуются значениями 1650 – 182 °C и 1.7 – 3.5 экв. NaCl. Во включениях сфалерита Ib содержатся CO<sub>2</sub>, COS, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (liquid). По данным температуры эвтектики (-25 до –35 °C), сфалерит Ia и Ib отлагались из хлоридно-железистых растворов плотностью 0.9 – 0.92 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.07 – 0.11 кбар.

Кварц II, находящийся в ассоциации с сульфидами (Рисунок 6.4 г), в отличие от кварца I околоврудных метасоматитов, характеризуется более четкими обособлениями, встречается в виде идиоморфных зерен и зернистых масс, образующих прожилки и сливные агрегаты молочно-белого, реже прозрачного цвета. В этом кварце диагностируются двухфазные включения (Ж+Г), гомогенизирующиеся при температуре 168 – 192 °C, соленость 1.5 – 4.0 масс. % NaCl экв. Включения характеризуются наличием CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>. Плотность растворов составляла 0.9 – 0.92 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.07 – 0.13 кбар.

Включения в барите II (гематит-кальцит-баритовый парагенезис) преимущественно двухфазные, однако встречаются и однофазные, водные или существенно газовые (Рисунок 6.4 д). Температура гомогенизации характеризуется значениями от 160 до

220 °C, соленость 6.1 – 9.5 масс. % NaCl экв. Во включениях фиксируются SO, H<sub>2</sub>O (liquid). Плотность раствора составляет 0.91 – 0.96 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.06 – 0.20 кбар.

Кальцит I (гематит-кальцит-баритовый парагенезис) характеризуется двухфазными включениями (Ж+Г) (Рисунок 6.4 е), которые гомогенизируются при температуре от 90 до 130 °C, соленость минералообразующего флюида варьирует 3.0 – 5.5 масс. % NaCl экв, плотность раствора 0.96 – 0.98 г/см<sup>3</sup>, давление минералообразующего флюида составляло 0.01 – 0.03 кбар.

Полученные значения температуры эвтектики барита II и кальцита I, варьирующие в пределах от - 27 до -36 °C, свидетельствуют о том, что растворы включений относятся к хлоридно-магний-натриевому типу солевых систем – MgCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O ( $T_{\text{евт.}} = -35.0^{\circ}\text{C}$ ).

В связи с меняющейся соленостью меняется и плотность растворов, увеличиваясь к концу процесса минералообразования. Так плотность растворов дорудной стадии минералообразования варьирует от 0.82 до 0.90 г/см<sup>3</sup>, рудной стадии 0.91 – 0.92 г/см<sup>3</sup>, пострудной стадии 0.91 до 0.98 г/см<sup>3</sup>.

Соленость растворов низкая и умеренная, в зависимости от парагенезиса (и стадии) изменяющаяся от 1.5 до 9.5 масс. % экв. NaCl. При этом фиксируются различия солености растворов – низко-соленые (1.5 – 4.0 масс. % экв. NaCl) для окорудных метасоматитов (хлорит-серицит-кварцевый и галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезисы), умеренно-соленые (6.0 – 9.5 масс. % экв. NaCl) характерны для пострудной стадии (гематит-кальцит-баритовый парагенезис). Зависимость солености и температуры гомогенизации представлена на рисунке 6.5. На схеме прослеживается тенденция некоторого волнообразного изменения солености флюида с понижением температуры гомогенизации.

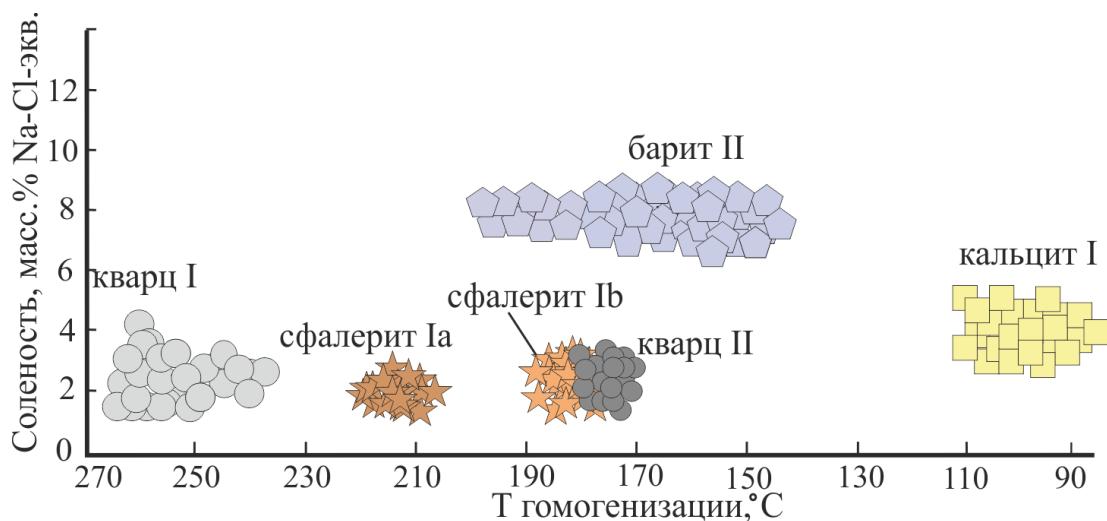


Рисунок 6.5 – Результаты термокриометрических исследований флюидных включений в минералах барит-полиметаллических руд Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского

месторождений: 1 – кварц I из хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса; 2 – 4 сфалерит и кварц II из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса; 5 – барит II и кальцит I из гематит-кальцит-баритового парагенезиса.

Возрастающую соленость на фоне снижающейся температуры, к заключительной для основной массы сульфидной минерализации пострудной стадии (гематит-кальцит-баритовый парагенезис), можно объяснить, как периодическим вскипанием растворов (явление гетерогенизации) при декомпрессии системы, так и вытеснением воды из флюида во вмещающие породы вследствие проявления эффекта обратного осмоса (Рёдер, 1987).

Таблица 6.3 – Результаты термо- и криометрических исследований индивидуальных флюидных включений в кварце I, сфалерите Ia и b, барите I и кальците I.

№ пробы	Минерал	п	Генерация флюидных включений	Фазовый состав	T <sub>гом.</sub> , °C	T <sub>эвт.</sub> , °C	T <sub>пл. льда</sub> , °C	Соленость, мас. % экв. NaCl	ρ раствора, г/см <sup>3</sup>	Давление, кбар
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Хлорит-серицит-кварцевая парагенетическая ассоциация</b>										
12M3р.-017	<b>Кварц I</b>	12	П	ГЖ	207–220	-28...-34	-2.0...-3.6	3.39–5.86	0.86–0.88	0.22–0.23
12M3р.-019	—«—	14	П	ГЖ	225–260	-30...-36	-1.3...-2.9	2.24–4.80	0.82–0.83	0.25–0.45
12M3р.-028	—«—	14	П	ГЖ	239–267	-26...-30	-0.9...-1.7	1.57–2.90	0.85–0.89	0.32–0.51
12MCтр.-156	—«—	12	П	ГЖ	200–239	-29...-35	-1.7...-2.8	2.90–4.65	0.88–0.91	0.15–0.32
12MCтр.-157	—«—	12	П	ГЖ	233–270	-28...-33	-1.2...-2.5	2.07–4.18	0.86–0.88	0.29–0.53
14MCтр.-182	—«—	11	П	ГЖ	225–265	-27...-34	-1.5...-3.1	2.57–5.11	0.87–0.88	0.25–0.49
<b>Галенит-халькопирит-сфалеритовая парагенетическая ассоциация</b>										
14M3р.-008	<b>Сфалерит Ia</b>	4	П	ГЖТ	219–228	-30...-35	-1.6...-2.0	2.74–3.39	0.87–0.88	0.22–0.26
14M3р.-044	—«—	4	П	ГЖТ	221–229	-31...-37	-1.8...-2.4	3.06–4.03	0.83–0.84	0.23–0.27
14M3р.-047	—«—	3	П	ГЖТ	223–231	-32...-36	-1.3...-1.7	2.24–2.80	0.85–0.89	0.24–0.28
14MCтр.-036	—«—	4	П	ГЖ	219–229	-29...-35	-1.5...-2.0	2.57–3.39	0.88–0.91	0.22–0.27
14MCтр.-041	—«—	5	П	ГЖ	218–231	-28...-34	-1.1...-1.7	1.91–2.90	0.86–0.90	0.22–0.28
14M3м.-089	—«—	3	П	ГЖТ	217–230	-31...-33	-0.9...-1.4	1.57–2.41	0.88–0.89	0.22–0.27
14M3м.-075	—«—	3	П	ГЖ	224–231	-30...-34	-1.3...-1.9	2.24–3.23	0.79–0.90	0.25–0.28
12M3м.-069	<b>Сфалерит Ib</b>	6	П	ГЖ	172–180	-32...-34	-1.4...-2.0	2.41–3.39	0.91–0.91	0.08–0.11
14MCтр.-170	—«—	7	П	ГЖ	168–182	-29...-31	-1.5...-2.1	2.57–3.55	0.91–0.92	0.07–0.10
14MCтр.-165	—«—	7	П	ГЖ	165–178	-27...-30	-1.1...-1.9	1.91–3.23	0.91–0.92	0.07–0.09
14M3р.-045	—«—	6	П	ГЖ	174–182	-25...-31	-1.4...-2.1	2.41–3.55	0.90–0.91	0.09–0.10
14M3р.-076	—«—	6	П	ГЖ	165–180	-28...-33	-1.0...-1.7	1.74–2.90	0.91–0.92	0.07–0.10
12MCтр.-156	<b>Кварц II</b>	11	П	ГЖ	170–185	-36...-42	-1.4...-2.2	2.41–3.71	0.91–0.92	0.08–0.11
12M3р.-056	—«—	12	П	ГЖ	182–192	-40...-43	-1.1...-2.3	1.91–3.71	0.90–0.91	0.10–0.13
14M3р.-074	—«—	12	П	ГЖ	175–189	-38...-42	-0.9...-2.4	1.55–4.03	0.90–0.91	0.09–0.12
12MCтр.-170	—«—	10	П	ГЖ	168–187	-37...-43	-1.3...-1.9	2.07–3.06	0.90–0.92	0.07–0.11
<b>Гематит-кальцит-баритовая парагенетическая ассоциация</b>										
12M3м.-055	<b>Барит II</b>	12	П	ГЖ	178–210	-28...-36	-3.9...-4.8	6.30–7.59	0.91–0.94	0.09–0.18
12M3м.-069	—«—	15	П	ГЖ	215–220	-31...-35	-4.9...-5.4	7.73–8.41	0.91–0.93	0.13–0.20

Окончание таблицы 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12МСтр.-048	—«—	11	П	ГЖ	160–187	-32...-36	-3.7...-6.3	6.01–9.48	0.94–0.95	0.06–0.11
12М3р.-005	—«—	11	П	ГЖ	164–218	-29...-34	-4.5...-5.7	7.17–8.81	0.92–0.95	0.07–0.19
12М3р.-074	—«—	12	П	ГЖ	176–189	-28...-33	-5.0...-6.1	7.86–9.44	0.95–0.96	0.09–0.11
12МСтр.-079	<b>Кальцит I</b>	10	П	ГЖ	98–130	-28...-30	-1.8...-2.4	3.06–4.03	0.96–0.98	0.01–0.03
12МСтр.-170	—«—	11	П	ГЖ	110–127	-27...-31	-2.5...-2.8	4.18–4.65	0.97–0.98	0.01–0.02
14М3р.-039	—«—	12	П	ГЖ	90–125	-27...-29	-2.9...-3.4	4.80–5.56	0.98–0.99	0.01–0.02
12М3р.-056	—«—	14	П	ГЖ	95–128	-31...-34	-1.9...-2.7	3.23–4.49	0.97–0.98	0.01–0.02

*Примечание.* Включения: П – первичные; ГЖ – двухфазные газово-жидкие. Т<sub>гом</sub> – температура гомогенизации, Т<sub>эвт</sub> – температура эвтектики, Т<sub>пл.льда</sub> – температура плавления последнего кристаллика льда; С – соленость растворов в эквиваленте NaCl.

### Рамановская спектроскопия.

В результате изучения включений методом рамановской спектроскопии в составе включений диагностированы:

В кварце I (хлорит-серицит-кварцевый парагенезис), пики фиксируются в областях ( $\Delta\nu$ ): 380 (COS), 1153 (SO<sub>2</sub>), 1060 (HSO<sub>4</sub>), 1268 (CO<sub>2</sub>), 3240, 3274 (H<sub>2</sub>O liquid).

В сфалерите Ia генерации (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис), пики фиксируются в областях ( $\Delta\nu$ ): 1032 (H<sub>2</sub>), 1271 (CO<sub>2</sub>), 3263-3265 (H<sub>2</sub>O liquid).

В сфалерите Ib (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис), пики фиксируются в областях ( $\Delta\nu$ ): 871 (COS), 1273 (CO<sub>2</sub>), 2914 (CH<sub>4</sub>), 3274 (H<sub>2</sub>O liquid).

В кварце II в ассоциации с сульфидами (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис), пики фиксируются в областях ( $\Delta\nu$ ): 1000 (SO<sub>4</sub>), 1080 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 1280 (CO<sub>2</sub>), 1580 (H<sub>2</sub>O vapor), 3304-3336 (NH<sub>3</sub>). Основные характеристические спектры представлены на рисунке 6.6, и были диагностированы с учетом данных (Baumgartner, 2009; Korsakov, 2011, Frezzotti, 2012; Bodnar, 2020).

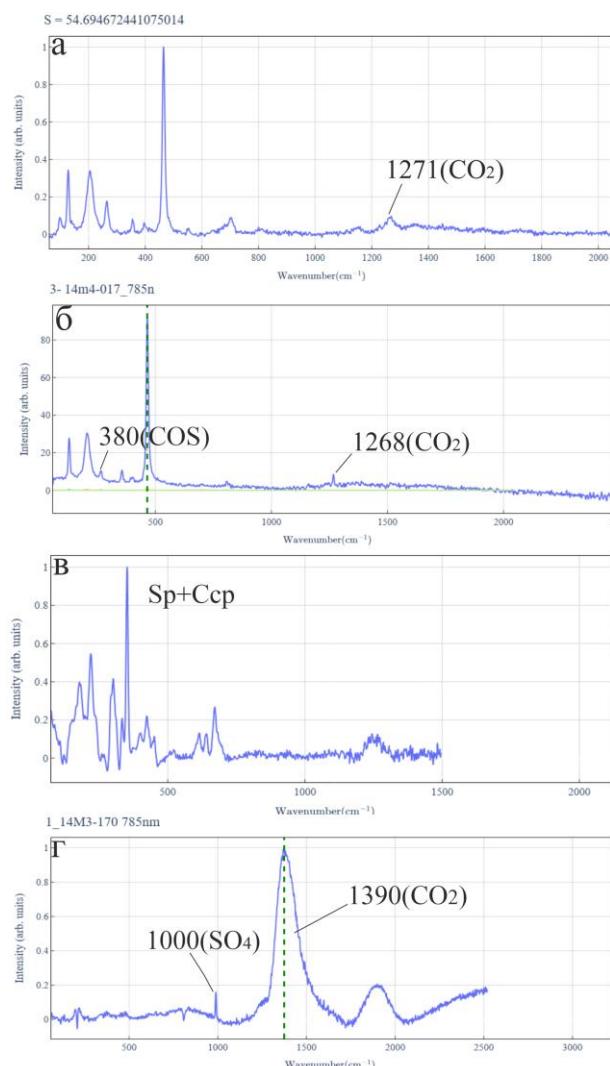


Рисунок 6.6 – Рамановские спектры характерных соединений, входящих в состав флюидных включений кварца и сфалерита: а – спектр кварца I околоврудных пород с

пиком 1271 (CO<sub>2</sub>); б – спектр кварца I околоврудных пород с пиком 1268 (CO<sub>2</sub>) и 380 (COS); в – спектр включения сфалерита Ia с твердой фазой, представленной халькопиритом; г – спектр кварца II (в и г – галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса) с пиками 1000 (SO<sub>4</sub>) и 1390(CO<sub>2</sub>).

В барите II (гематит-кальцит-баритовый парагенезис), пики фиксируются в областях ( $\Delta\nu$ ): 983 (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), 1190 (SO), 3216-3300 (H<sub>2</sub>O liquid).

Интерпретация рамановских спектров и вещества производилась с учетом данных (Dubessy et al., 1988, 1992; Frezzotti et al., 1995, 2012)

Обобщенные результаты изучения флюидных включений методом рамановской спектроскопии минеральных парагенезисов, изученных месторождений представлены в Таблице 6.6.

Таблица. 6.6 – Результаты рамановской спектроскопии флюидных включений в кварце I, сфалерите Ia и b, а также барите II.

Минерал	Соединение
<b>Хлорит-серицит-кварцевый парагенезис</b>	
Кварц I	H <sub>2</sub> O (liquid), CO <sub>2</sub> , COS, SO <sub>2</sub> , HSO <sub>4</sub>
<b>Галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис</b>	
Сфалерит Ia	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O (liquid), твердая часть-халькопирит
Сфалерит Ib	CO <sub>2</sub> , COS, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O (liquid)
Кварц II	CO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O (vapor)
<b>Гематит-кальцит-баритовый парагенезис</b>	
Барит II	SO, SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , H <sub>2</sub> O (liquid)

Объемного количества диагностированных газовых фаз определить не представилось возможным, ввиду малого размера включений, зачастую не превышающих диаметр пучка используемого рамановского спектрометра.

#### *Газовая хроматография.*

Методом GC-MS в газовой фазе флюидных включений из кварца околоврудных метасоматитов, сфалерита I и II генерации, кварца, ассоциирующего с сульфидами (рудная стадия), а также барита и кальцита определены: вода, углекислота, широкий спектр бескислородных и кислородсодержащих углеводородов, азот-, серо- и галогенсодержащих соединений (Таблица 6.7). В таблице приведены наиболее

представительные результаты, а на Рисунках 6.7, 6.8, 6.9 представлены обобщённые данные по 10 образцам, соответствующим выделенным парагенезисам.

Общее количество обнаруженных соединений во флюидных включениях Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений достигает: в кварце I (хлорит-серицит-кварцевый парагенезис) – 234 соединения, в сфалерите Ia – 195, в сфалерите Ib – 246, в галените I – 239, в кварце II – 221 (галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис), в барите II – 169, в кальците I – 196 (гематит-кальцит-баритовый парагенезис), в тенантите – 240, в борните – 232, в халькопирите II – 245 (халькозин-тенантит-борнитовый парагенезис) (приложения А 4–13).

По данным GC-MS, в составе летучих компонентов из флюидных включений во всех изученных минералах вода ( $H_2O$ ) и углекислота ( $CO_2$ ) являются основными компонентами, при этом в выделенных парагенезисах их соотношение меняется (Бестемьянова, 2024). Так, на долю воды и углекислоты (отн. %), в кварце I (околорудных метасоматитов) приходится  $H_2O$  – 69.21 и  $CO_2$  – 7.95. В сфалерите Ia  $H_2O$  – 79.46,  $CO_2$  – 7.32, в сфалерите Ib  $H_2O$  – 54.20,  $CO_2$  – 16.03, в галените I  $H_2O$  – 27.20,  $CO_2$  – 35.68, кварце II, ассоциирующим с сульфидами  $H_2O$  – 74.46,  $CO_2$  – 22.49, барите II  $H_2O$  – 72.74,  $CO_2$  – 19.84, кальците I  $H_2O$  – 64.29,  $CO_2$  – 32.91, тенантите  $H_2O$  – 73.20,  $CO_2$  – 8.52, борните  $H_2O$  – 75.33,  $CO_2$  – 13.89, халькопирите II генерации  $H_2O$  – 72.62,  $CO_2$  – 11.14. Обобщенные данные представлены в таблице 6.7.

Таким образом, доля воды составляет  $H_2O$  54.2 – 79.6 отн. % (в среднем 66.83 отн. %), доля  $CO_2$  7.32 – 35.68 отн. % (в среднем 21.5), доля остальных соединений составляет 2.6 – 38.8 (в отн. %). Отношение  $CO_2/(CO_2+H_2O)$  варьирует в интервале от 0.08 до 0.57.

Таблица 6.7 – Состав (в отн. %) и количество (в скобках) летучих компонентов, выделившихся при однократном ударном вскрытии флюидных включений в кварце I и II, сульфидах, барите II и кальците I Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений, с учетом выделенных парагенезисов (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии, GC-MS).

Парагенезис	хлорит-серицит-кварцевый	галенит-халькопирит-сфалеритовый				гематит-кальцит-баритовый		халькозин-теннантит-борнитовый			
Минерал	Кварц I	СфалеритIa	СфалеритIb	ГаленитI	КварцII	Барит II	КальцитI	Борнит	Теннантит	ХалькопиритII	
Номер образца	14M <sub>3</sub> -192	11M <sub>2</sub> -069	13M <sub>3</sub> -165	13M <sub>3</sub> -165	13M <sub>3</sub> -191	13M <sub>3</sub> -165	13M <sub>3</sub> -191	14M <sub>4</sub> -076	14M <sub>4</sub> -076	14M <sub>4</sub> -076	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
<b>Алифатические углеводороды</b>											
Парафины	2.73(27)	0.48(14)	1.25(18)	0.53(17)	0.35(23)	0.06(11)	0.47(19)	3.99(18)	9.66(23)	5.25(19)	
Из них метан	0.02	0.008	0.006	0.02	0.01	0.006	0.004	2.98	7.39	4.11	
Олефины	1.88(29)	0.31(21)	0.74(24)	0.09(22)	0.35(29)	0.04(19)	0.37(31)	0.05(17)	0.07(16)	0.05(17)	
<b>Циклические углеводороды</b>											
Сумма (циклоалканы, циклоалкены арены, ПАУ)	1.64(39)	0.50(27)	1.80(42)	1.50(43)	0.16(38)	0.07(18)	0.23(31)	0.18(28)	0.14(28)	0.17(32)	
<b>Кислородсодержащие углеводороды</b>											
Спирты	1.41(13)	0.43(15)	0.49(21)	0.59(12)	0.49(13)	0.71(6)	0.14(9)	0.06(9)	0.10(10)	0.12(10)	
Эфиры (сложные и простые)	0.40(11)	4.97(16)	0.21(12)	0.71(16)	0.21(15)	0.09(15)	0.39(10)	0.25(20)	0.73(19)	0.34(22)	
Альдегиды	0.89(21)	0.63(19)	1.57(23)	0.91(24)	0.28(28)	0.08(18)	0.21(24)	0.28(23)	0.21(22)	0.29(23)	
Кетоны	4.40(18)	0.52(18)	0.49(20)	0.17(20)	0.15(20)	0.01(12)	0.07(15)	0.19(20)	0.24(22)	0.25(21)	
Карбоновые кислоты	3.54(14)	1.65(17)	2.44(20)	2.78(17)	0.19(13)	0.66(12)	0.45(12)	1.11(15)	1.98(8)	4.15(18)	

Окончание таблицы 6.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Гетероциклические соединения</b>										
Диоксаны/ Фураны	0.05(1/13)	0.01(1/7)	0.07(1/14)	0.01(1/10)	0.01(2/11)	0.007(1/9)	0.01(2/10 )	0.006(1/4)	0.01(1/14)	0.01(1/14)
<b>Азотсодержащие соединения</b>										
Сумма (азот, аммиак, нитрилы)	1.12(12)	0.48(17)	0.29(14)	0.41(16)	0.28(10)	0.38(15)	0.20(9)	0.55(24)	0.32(23)	0.56(24)
Из них азот										
<b>Серосодержащие соединения</b>										
Сумма	4.24(31)	3.21(20)	20.30(36)	29.39(36)	0.52(18)	5.26(30)	0.23(19)	0.45(36)	0.69(38)	1.13(36)
<b>Неорганические соединения</b>										
CO <sub>2</sub>	7.95	7.32	16.03	35.68	22.48	19.84	32.91	13.89	8.52	11.14
H <sub>2</sub> O	69.21	79.46	54.27	27.20	74.46	72.74	64.29	75.33	73.20	72.61
Ar	0.01	0.004	0.002	0.003	0.002	0.01	0.003	0.002	0.003	0.004
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	0.10	0.08	0.23	0.57	0.23	0.21	0.34	0.15	0.10	0.13
$\Sigma(C_5-C_{17})/$ $\Sigma(C_1-C_4)$	18.21	18.66	94.08	100.5	12.5	9.83	24.57	0.02	0.02	0.02
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	397.25	915.75	2671.66	1784.05	1606.35	3307.33	8227.5	4.65	1.15	2.70

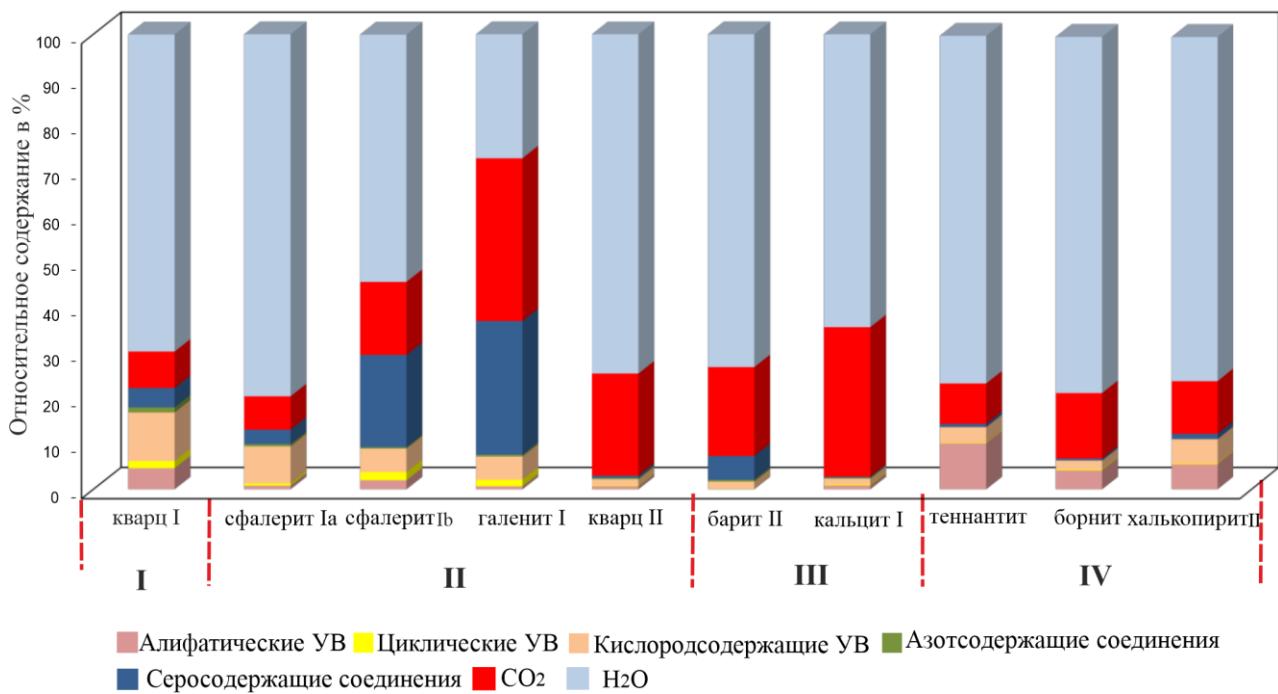


Рисунок 6.7 – Относительное суммарное содержание углеводородов (алифатических, циклических и кислородсодержащих), серо- и азотсодержащих соединений,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в минералах выделенных парагенезисов Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений по данным газовой хроматографии (GC-MS): I – хлорит-серицит-кварцевый; II – галенит-халькопирит-сфалеритовый; III – гематит-кальцит-баритовый; IV – халькозин-тенантит-борнитовый.

Наибольшее содержание серосодержащих соединений отмечается у: сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), сульфат иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), карбонил сульфида ( $\text{COS}$ ), а также сероуглерода ( $\text{CS}_2$ ) (Рисунок 6.8).

В распределении этих соединений отмечается следующая закономерность – в кварце I (хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса), сфалерите Ia, галените I (галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса) отмечается преобладание сульфат иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), от 2.88 до 8.39 отн. %. В сфалерите Ib, галените I, а также барите I отмечается преобладание сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) – от 4.26 до 10.92 отн. %, остальные соединения находятся в подчиненном количестве. Наибольшие содержания карбонил сульфида ( $\text{COS}$ ) отмечаются в галените I – 0.066 отн. %, сероуглерода ( $\text{CS}_2$ ) также в галените I – 2.08 отн. % и сфалерите Ib – 1.06 отн. %.

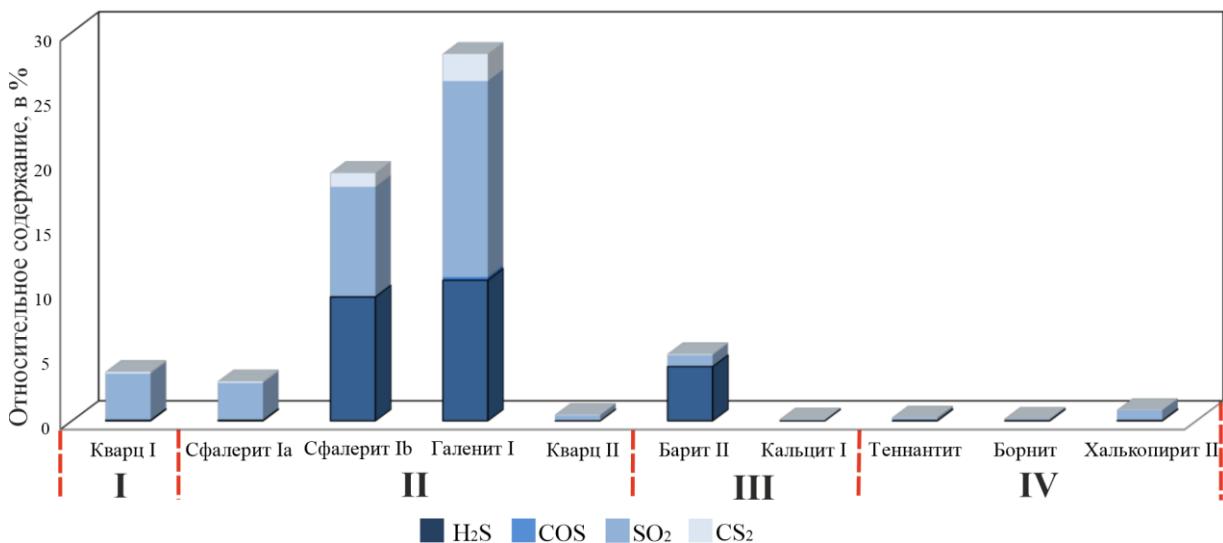


Рисунок 6.8 – Относительное содержание серосодержащих соединений, во флюидных включениях минералов выделенных парагенезисов Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений): I – хлорит-серицит-кварцевый; II – галенит-халькопирит-сфалеритовый; III – гематит-кальцит-баритовый; IV – халькозин-теннантит-борнитовый.

Углеводороды представлены обширной группой и включает алифатические, циклические углеводороды, а также гетероциклические соединения. Алифатические углеводороды представлены парафинами и олефинами, циклические углеводороды – циклоалканами (наftenами), циклоалкенами, аренами и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ). Кислородсодержащие углеводороды включают спирты, эфиры (сложные и простые), альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Гетероциклические соединения представлены диоксанами и фуранами.

Как видно на рисунке 6.9 соотношение углеводородов в выделенных парагенезисах менялось. В кварце I околоврудных метасоматитов, в сфалерите Ia и Ib, галените I, кварце II, барите II и кальците I количественно преобладают кислородсодержащие углеводороды – 1.3 до 10.4 отн. % соответственно. В сульфидах халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса – теннантите, борните и халькопирите II генерации, преобладающая роль у алифатических углеводородов – 6.95 – 17.1 отн. %. При этом циклические и гетероциклические соединения присутствуют всегда в подчиненном количестве – до 0.2 отн. %. Однако в кварце I околоврудных метасоматитов, а также в сфалерите Ib и галените I доля циклических углеводородов несколько возрастает (до 2 отн. %), относительно общей картины их присутствия во всех изученных минералах. Наличие широкого спектра углеводородов в гидротермальных системах разных формационных типов месторождений отмечалось многими исследователями (Прокофьев, 2017, 2018; Бульбак и др., 2020). Диагностируются они и в современных гидротермальных системах (Потурай, 2018).

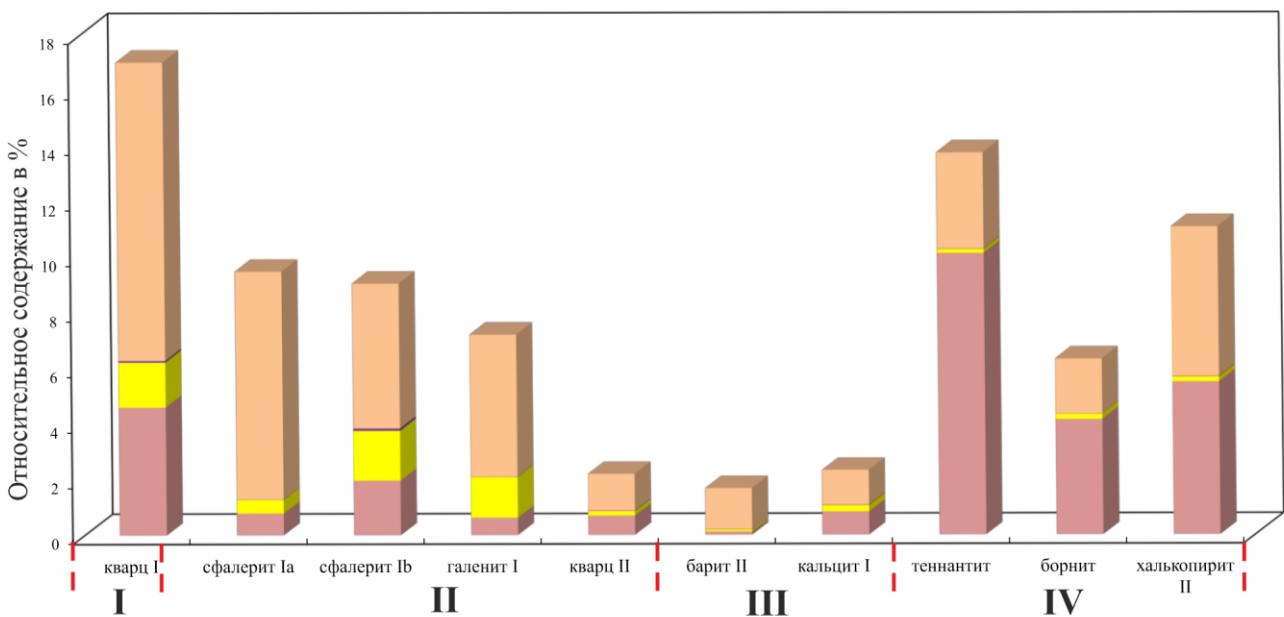


Рисунок 6.9 – Относительное содержание углеводородов (алифатических, циклических, гетероциклических и кислородсодержащих), во флюидных включениях минералов выделенных парагенезисов Змеиногорского, Зареченского и Стрижковского месторождений: I – хлорит-серицит-кварцевый; II – галенит-халькопирит-сфалеритовый; III – гематит-кальцит-баритовый; IV – халькозин-тенантит-борнитовый.

Присутствие УВ соединений связывают с их способностью образовывать сложные комплексные соединения – карбонилгалогениды, алкиды, алкилсиланы, алкилгалогенсиланы, алкильные соединения и алкалгалогениды (Новгородова, 1983; Буслаева, Новгородова, 1989) и транспортировать металлы, и прежде всего золото (Williams-Jones et. al., 2009; Migdisov et al., 2007).

В гомологическом ряду бескислородных алифатических углеводородов среди всех зафиксированных соединений преобладает метан ( $\text{CH}_4$ ), на долю которого, в зависимости от стадии приходится от 0.006 до 7.39 отн. %, при этом количество метана закономерно возрастает в сульфидах халькозин-тенантит-борнитового парагенезиса до 2.98 – 7.39 отн. %, в ассоциации с которыми отмечены сложные по составу соединения золота и серебра (амальгамы), и в том числе их самородные формы. О корреляции повышенных содержаниях метана продуктивных стадий и золотосодержащих горизонтов на золоторудных объектах гидротермального типа упоминается в работе С.Г. Кряжева (Кряжев, 2017).

Циклические углеводороды, включающие циклоалканы, циклоалкены, арены и ПАУ, по сумме соединений являются наименее значимыми в суммарном содержании, варьируя от 0.07 отн. % (барит II) до 1.8 отн. % (сфалерит Ib). Среди всех изученных

минералов в кварце I околоврудных метасоматитов, сфалерите Ib, а также галените I, их доля возрастает до 1.5 – 1.8 отн. %.

Кислородсодержащие углеводороды, включающие спирты, эфиры (простые и сложные), альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты количественно почти всегда преобладают из всей группы углеводородных соединений. Наиболее существенное их содержание отмечается в кварце I околоврудных метасоматитов – 10.4 отн. %, сфалерите Ia 8.2 отн. %, в сфалерите Ib и галените I 5.2 и 5.1 отн. %, халькопирите II генерации 5.16 отн. %.

Стоит также отметить некоторую разницу по содержаниям отдельных подгрупп в пределах группы кислородсодержащих углеводородов, а именно: в кварце I околоврудных метасоматитов преобладающими по содержаниям являются кетоны – 4.4 отн. %, карбоновые кислоты – 3.54 отн. %, спирты – 1.41 отн. %. В сфалерите Ia – эфиры (простые и сложные) – 4.97 отн. %, карбоновые кислоты – 1.65 отн. %. В сфалерите Ib – карбоновые кислоты 2.44 отн. %, альдегиды – 1.57 отн. %. В галените I – карбоновые кислоты 2.78 отн. %, альдегиды – 0.91 отн. %. В кварце II (из галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса) – спирты 0.5 отн. %, в теннантите карбоновые кислоты – 1.98 отн. %, в борните карбоновые кислоты – 1.10 отн. %, в халькопирите II карбоновые кислоты – 4.15 отн. %.

В минералах гематит-кальцит-баритового парагенезиса – барите I и кальците I, количество кислородсодержащих углеводородов значительно снижается (до 1.51 и 1.27 отн. %), однако по соотношениям карбоновые кислоты все же преобладают (Таблица 6.7).

Карбоновые кислоты, присутствующие во флюиде, играют положительную роль в комплексообразовании, формируя металлоорганические анионные комплексы (Бульбак и др., 2020). Кроме того, они увеличивают пористость вмещающих пород, что в свою очередь способствует миграции металлоорганических комплексов (Greenwood et. al., 2013).

Гетероциклические соединения (диоксаны и фураны), играют наиболее подчиненную роль, варьируя в пределах 0.006 до 0.07 отн. %, среди всех изученных минералов в кварце I околоврудных пород и сфалерите Ib 0.05 и 0.07 отн. % их доля выше всего.

Одним из важнейших показателей окислительно-восстановительных условий образования рудных месторождений является отношение  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , а также суммы тяжелых к легким углеводородам  $\Sigma(\text{C}5\text{-C}17) / \Sigma(\text{C}1\text{-C}4)$ , где низкие значения этих соотношений являются свидетельством восстановительных условий минералообразующей среды (Robert, Kelly, 1987; Бортников и др., 1996; Jia, Kerrich, 2000; Ronde et al., 2000;

Кряжев, 2002; Прокофьев, 2006; Бульбак и др., 2020). Для флюидов изученных барит-полиметаллических месторождений такое соотношение весьма значительно варьирует от 1.15 8227.5 и 100.5 до 0.02 соответственно, что отражает более восстановительный характер флюида при образовании халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса (Таблица 6.7).

**В результате исследований установлено:**

1) Состав флюида описывается солевой системой  $MgCl_2-KCl-H_2O$  для хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса,  $FeCl_2-H_2O$  при отложении галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса,  $MgCl_2-NaCl-H_2O$  при отложении гематит-кальцит-баритового парагенезиса. Соленость растворов варьировала 1.5 – 9.5 масс. % экв.  $NaCl$ .

2) Хлорит-серицит-кварцевый парагенезис кристаллизовался при температурах 270 – 240° С. Галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис сформирован при температурах 220 – 170° С, гематит-кальцит-баритовый при 220 – 90° С. Основные компоненты флюида представлены углекислотой ( $CO_2$ ), водяным паром ( $H_2O$ ), серосодержащими соединениями, и углеводородами.

3) Данные по изотопному составу серы сульфидных минералов свидетельствуют об участии в рудообразовании компонентов, заимствованных из мантийного, корового источников, а также из вмещающих пород. По изотопным данным С и О в составе флюида принимали участие метеорные воды, а углерод заимствовался из вмещающих пород – известняков, аргиллитов и алевролитов.

## **7. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗМЕИНОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА**

Имеющиеся в литературе и полученные автором с коллегами, данные о геологическом строении Змеиногорского рудного района, мантийно-коровом характере магматизма, минеральных ассоциациях оклорудных метасоматитов и руд, последовательности минералообразования барит-полиметаллических месторождений, изотопном составе серы, параметрах минералообразующей среды, дополняют и конкретизируют условия формирования изученных месторождений и в целом тектономагмо-рудогенез Рудного Алтая (Бестемьянова, Гринев, 2017; Бестемьянова, Гринев, 2021; Гринев и др., 2022; Семиряков, 2023).

В настоящее время преобладающей точкой зрения является представление о вулканогенном гидротермально-осадочном генезисе всех месторождений Змеиногорского рудного района (Вейц, 1959; Кужельный, 1962; Щерба, 1977; Чекалин, 1991, 1996; Попов и др., 1995; Масленников, 2010; Кузнецов и др., 2019; Кузнецова, 2023).

Однако некоторыми исследователями высказываются представления о вулканогенном гидротермально-метасоматическом их происхождении (Дистанов, 1999, Гаськов, 2002), и даже синергетической (комбинированной) модели их формирования (Услугин и др., 2001, Дьячков и др., 2021).

Существующие модельные построения условий формирования колчеданных месторождений основывались на фактическом материале соответствующих этапов изучения Рудного Алтая. Одна из последних обобщенных моделей подобного рода, в частности северо-западной части Рудного Алтая предложена В.М. Чекалиным (Чекалин, 1991).

Согласно этой модели, колчеданный рудогенез территории Рудного Алтая напрямую связан с мантийно-коровыми магматизмом как эфузивным, так и интрузивным, вертикальная колонна которого поднималась из мантии в верхние части земной коры, разветвляясь на вулканическую и интрузивные ветви и промежуточные магматические камеры, нижнего – мантийного (основного) и переходного уровня, верхнего – корового, существенно кислого состава. В верхних горизонтах коры от магматических очагов отделялись флюиды. Флюиды эволюционировали по мере подъема и способствовали формированию оклорудных метасоматитов и руд в различных палеофикальных обстановках: в пределах зон разломов, а частично в придонных условиях морских бассейнов.

При работе с конкретными рудными объектами Змеиногорского рудного района неизбежно приходится иметь дело с совокупностью факторов, которые объединяют объекты в субформации, но вместе с тем и отличают условия их образования.

В числе таких факторов следует назвать не только характер связи с девонским магматизмом, но и учитывать их тектоническое положение, приуроченность к различным локальным структурам, возможное проявление стадийности рудообразования в рамках раннего, среднего и позднего девона Рудноалтайского мегапрогиба. Именно поэтому автором была предпринята попытка построения концептуальной модели образования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, где были учтены аспекты приуроченности к конкретным геологическим структурам, связь с магматизмом и другие аспекты (Рисунок 7.1).

В этом плане изученные барит-полиметаллические руды в некоторой степени выделяются по минеральному составу, текстурно-структурным характеристикам и условиям локализации среди объектов колчеданно-полиметаллической субформации, которые также присутствуют в Змеиногорском рудном районе, в частности в осевой части Рудноалтайского мегапрогиба.

Одним из важнейших факторов, контролирующих размещение уникальных и крупных месторождений является структурные условия их локализации. При этом основная рудоконтролирующая роль в предлах Рудноалтайского мегапрогиба принадлежит условно-продольным север-северо-западным разломам и другим сопровождающим их структурам, а также поперечным швам субширотного простираия (Житков и др., 2005).

Изученные Змеиногорское, Зареченское и Стрижковское месторождения, контролируемые разломными зонами, расположены в прибрюговой зоне Змеиногорского прогиба на сочленении с Алейским гранитно-метаморфическим сводом, характеризуются полистадийным образованием.

Выявленный минеральный парагенезис руд и окорудных пород, текстурно-структурные характеристики, их приуроченность к зонам пересечения крупных разломов, наличие вулканитов в структуре месторождений, площадное развитие окорудных метасоматитов (их развитие в лежачем и висячем боках), совмещенный характер развития минеральных ассоциаций, широкое развитие структур дробления, замещения и переотложения, позволяет предположить длительный процесс минералообразования и комбинированный механизм отложения руд.

Согласно современным представлениям для раннего, среднего и верхнего девона Алтас-Саянской складчатой области и непосредственно территории Рудного Алтая

установлена регрессивно-трансгрессивная цикличность и активное проявление вулканизма антидромной направленности, что определило особенности структурного положения месторождений трех субформаций (барит-полиметаллической, колчеданно-полиметаллической, медно-колчеданной). На фоне лохковско-пражского цикла регрессии и продолжительной эмской трансгрессии, ранний девон характеризовался накоплениемrudовмещающей вулканогенно-осадочной толщи мельничной свиты  $D_{1-2\ mn}$  и заложением Рудноалтайского мегапрогиба (РАМП).

В раннем девоне происходила тектоно-магматическая активизация, включавшая проявление вулканизма, внедрение субвулканических образований мельнично-сосновского комплекса, интрузий габбро-плагиогранитного алейского комплекса.

Первая вспышка вулканизма на территории Змеиногорского рудного района датируется лохковским веком 412 млн. лет (Bestemianova, 2018; Семиряков и др., 2023), датировка определена U-Pb методом по цирконам, извлеченным из нижней туфовой пачки раннедевонского вулканогенно-осадочного разреза. Состав вулканитов большинством исследователей, включая современный период (Мурзин, 2001; Туркин, 2008, Куйбida, 2013) характеризовался с явной доминантой продуктов кислого состава. Ареал его распространения затрагивал не только Змеиногорский рудный район, но и отчасти Лениногорский (Восточный Казахстан), где также локализовались крупные барит-полиметаллические месторождения (Зыряновское, Риддер-Сокольное, Тишинское, Ново-Лениногорское) со схожим вещественным составом к изучаемым барит-полиметаллическим объектам Змеиногорского рудного района.

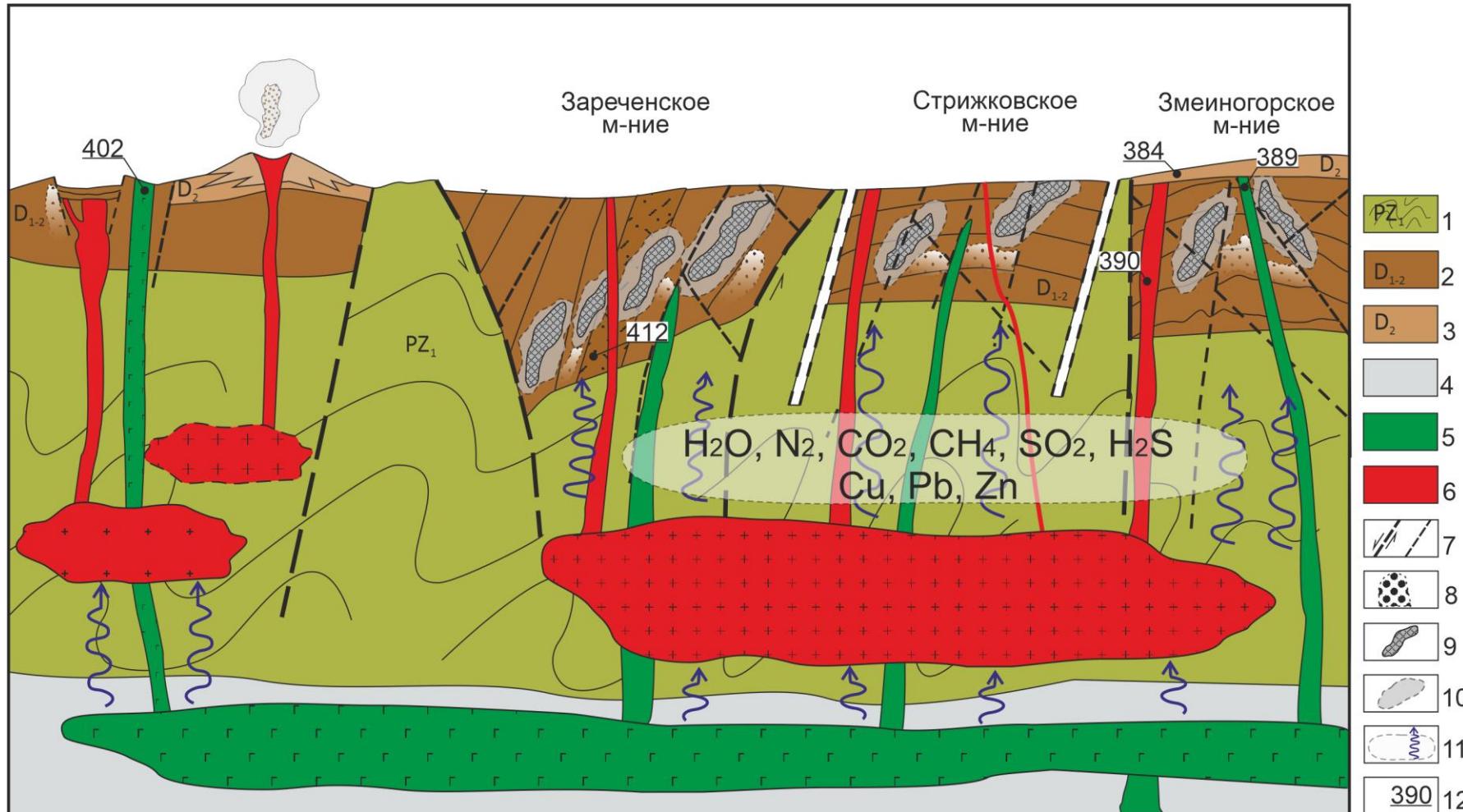


Рисунок 7.1 – Концептуальная структурно-генетическая модель раннедевонского рудогенеза барит-полиметаллической формации: 1–3 – стратиграфические образования: 1 – терригенно-метаморфогенные отложения ( $PZ_1$ ), 2 – вулканогенно-осадочные отложения мельничной свиты ( $D_{1-2}mn$ ), 3 – вулканогенные отложения сосновской свиты ( $D_2ss$ ); 4 – верхняя мантия; 5 – глубинный магматический очаг базитового состава и его производные; 6 – верхнекоровые промежуточные магматические камеры кислого состава; 7 – разрывные нарушения (главные и второстепенные) и направления перемещения по ним; 8 – микрокварциты; 9 – рудные тела барит-полиметаллического состава; 10 – ореол околорудного метасоматического изменения; 11 – направление гидротермально-рудоносных флюидов; 12 – U-Pb датировки по циркону (Семиряков, 2023).

Помимо вулканизма (кислого состава) на изучаемой территории в раннем девоне отмечалось внедрение субвулканических и интрузивных образований габбро-гранитного состава. Наиболее раннее проявление габброидов из батолита крупного полифазного массива Мокнатые сопки, граничащего с изучаемыми Змеиногорским и Зареченским месторождениями по крупному региональному разлому, соответствует возрасту  $402\pm11$  млн. лет (Гринев, 2022; Семиряков, 2023). При этом кислые образования на территории района имеют значительный возрастной разброс, который составляет от  $371\pm11$  млн. лет (Семиряков, 2023) до  $395\pm3$  млн. лет (Куйбida, 2015).

В период девона магматизм Рудноалтайского мегапрогиба претерпевал не только изменение своей направленности, но и интенсивности и ареала распространения.

С промежуточными магматическими очагами были связаны и флюиды, рудоподводящими структурами к местам разгрузки для которых служили крупные региональные разломы.

Проявлению рудного процесса предшествовала значительная гидротермальная проработка слаболитифицированных осадков – отложений нижнемельничной подсвиты. В доэмсский период происходило окварцевание пород нижней пачки нижнемельничной свиты – аргиллитов, алевролитов, песчаников и образование по ним микрокварцитов, с первичной рассеянной сульфидной минерализацией. Последующая мощная тектоническая деятельность второй половины раннего девона способствовала еще большему развитию систем крупных разломов и трещиноватости, которые послужили рудоподводящими каналами для металлоносных флюидов, сформировавших барит-полиметаллическую минерализацию.

Начало циркуляции металлоносных гидротерм в породах раннего девона, по полученным данным  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования серицитов окорудных метасоматитов, приходилось на начало эмского века ( $408\text{--}402\pm4.1$  млн. лет). Этот период можно считать началом формирования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, локализующихся в краевой части прогиба. Датировки, относящиеся к эйфельскому веку ( $390\pm3$  млн. лет), позволяют предполагать возобновление гидротермальной деятельности на изученных месторождениях. Флюиды могли быть связаны с магматической деятельностью, проявляющейся в виде нескольких фаз в раннем и среднем девоне (интрузивные Алейский ( $D_{1a}$ ) и Змеиногорский ( $D_{2-3z}$ ), субвулканический Мельнично-Сосновский комплексы ( $\lambda D_{1-2} ms$ )).

Согласно геохимическим и изотопно-геохимическим исследованиям, магматические образования Змеиногорского рудного района обнаруживают плюмовую природу, осложненную мантийно-коровыми взаимодействием (Семиряков и др., 2023;

Семиряков, 2023). На одном из этапов эволюции подлитосферного магматического очага происходило отделение глубинного флюида содержащего ювенильную серу. По мере движения состав флюида эволюционировал, в том числе происходило дополнительное поступление серы из корового источника.

Полученные при исследовании данные  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов свидетельствуют в пользу поступления серы в рудообразующую гидротермальную систему не только из мантийного источника ( $\delta^{34}\text{S} \pm 3\text{\textperthousand}$ ), но и дополнительное ее извлечение из корового в том числе ( $\delta^{34}\text{S} \leftarrow 3\text{\textperthousand}$ ), в том числе и из рудовмещающих пород (+6.4%), таким образом, данные месторождения характеризуются смешанным (полигенным) источником вещества.

О мантийно-коровом взаимодействии свидетельствует, не только данные исследований изотопно-геохимической характеристики магматических образований (Семиряков, 2022), полученной автором изотопии серы сульфидов, но и изотопный состав свинца галенита изученных объектов (Рисунок 7.2).

Изотопный состав свинца, определенный для ряда месторождений Рудноалтайской провинции И.В. Чернышевым с соавторами по данным высокоточного MC-ICP-MS анализа, представлен в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Изотопный состав свинца галенита в рудах Змеиногорского и Зареченского месторождений (по данным Чернышев и др., 2023).

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Змеиногорское	17,8266	15,5219	37,6811	0,8707	2,1137
Зареченское	17,8357	15,5215	37,6929	0,8702	2,1133

Выявленные соотношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$   $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  характеризуется метками литосферной мантии. В то же время, по данным изотопии свинца галенита, полученной И.В. Гаськовым (Таблица 7.2), для Зареченского месторождения и объектов-аналогов в Лениногорском рудном районе, в поступлении металла во флюид отмечался вклад и корового источника свинца (Гаськов, 2002).

Таблица 7.2 – Изотопный состав свинца галенита в рудах Змеиногорского, Зареченского и Новолениногорского месторождений (по данным Гаськова, 2002).

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Зареченское	17,997	15,657	37,994
Риддер-Сокольное	17,835	15,515	37,667
Новолениногорское	17,837	15,510	37,675

Данные по изотопии свинца  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  были вынесены на модельный график Доу-Зартмана (Doe, Zartman, 1979).

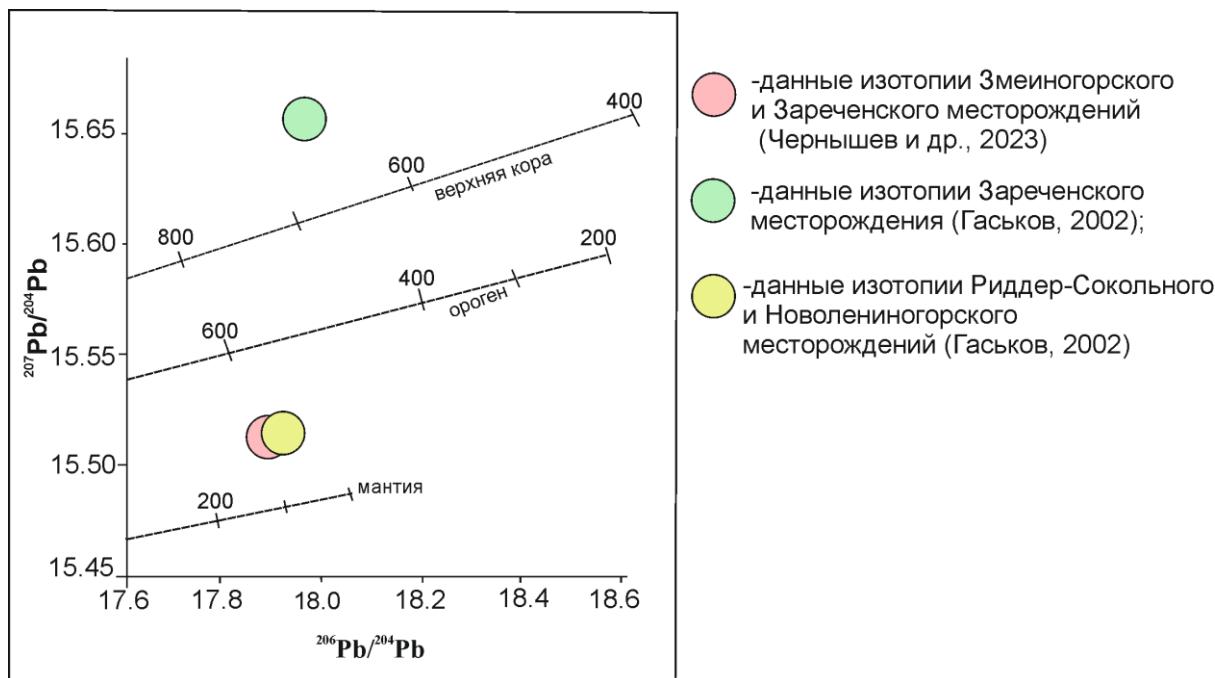


Рисунок 7.2 – Изотопный состав свинца в галените Зареченского, Змеиногорского, Риддер-Сокольного и Новолениногорского месторождений по данным (Чернышев и др., 2023; Гаськов, 2002). Кривые изотопного состава свинца по модели Доу-Зартмана (Doe, Zartman, 1979).

Глубинный флюид взаимодействовал с вулканогенно-осадочными породами – песчаниками, алевролитами, известняками, туфопесчаниками извлекая из них дополнительно петрогенные и рудные компоненты, и проникал в вышележащие породы по системе крупных разломов и трещин. В зоне разгрузки флюида вулканогенно-осадочные породы нижнемельничной подсвиты подверглись метасоматическим изменениям (хлорит-серицит-кварцевый парагенезис). При том, по мере движения этих растворов через относительно плотные, но трещиноватые окремненные породы (окварцованные аргиллиты, алевролиты, известняки) образовывались прожилковые и вкрапленные руды. В более пористых породах (туфах, туфопесчаниках, песчаниках) происходило образование массивных руд (галенит-халькопирит-сфалеритовый и гематит-кальцит-баритовый парагенезисы), в более плотных – прожилковых и вкрапленных.

По результатам изучения флюидных включений выделенных минеральных парагенезисов, прослеживается изменение химизма рудообразующих флюидов от хлоридных калий-магниевых до растворов хлоридно-железистого и натрий-магниевого состава. Изменение компонентного состава рудообразующего флюида возможно при его

подновлении (поступлении новых порций растворов), что определяло последовательное отложение минералов и смену парагенетических ассоциаций. Помимо изменения химизма, на поступление новых порций гидротермальных растворов указывает «скаккообразное» изменение температуры и солености при смене парагенезисов: хлорит-серицит-кварцевый→галенит-халькопирит-сфалеритовый→гематит-кальцит-баритовый.

Значительное количество барита в рудах изученных месторождений связано с повышенными содержаниями бария, который коррелирует с кислой составляющей магматитов раннего и среднего девона (Ворошилов, 2014), сульфатная сера могла содержаться во флюиде в окисленной своей форме, а часть могла заимствоваться из вмещающих осадочных пород и морской воды. Некоторыми исследователями колчеданных месторождений значительные содержания барита в рудах объясняются зрелостью гидротермальной системы, которая во многом зависит от режима вулканизма. В частности, тем, что барит появляется в «зрелых гидротермально-метасоматических системах» в связи с разложением полевого шпата (Масленников, 2012).

По данным И.В. Гаськова изотопный состав серы барита на Зареченском месторождении варьирует от 15.5 до 18.1‰, и характеризуется несколько облегченными значениями по сравнению с объектами колчеданно-полиметаллической субформации Рудного Алтая в целом, где средние значения близк к 19.2 – 21.9‰ (Гаськов, 2002).

Зональность рудных тел, обусловленная сменой (снизу-вверх) колчеданно-полиметаллическими, полиметаллическими, барит-полиметаллическими и существенно баритовыми рудами можно объяснить связью рудообразования с глубинными магматическими очагами, расслоенными на основные и кислые дифференциаты, что относится ко всем типам колчеданных месторождений кроме Кипрского. Такое разделение обусловлено развитием жидкостной несместимости в сульфидных расплавах происходящей задолго до их кристаллизации (Маракушев и др., 2011).

Парагенетические ассоциации барит-полиметаллических руд изученных месторождений формировались в зонах трещиноватости, межслоевого отрыва, скола рудовмещающих раннедевонских пород. При этом наличие признаков дробления и зеркал скольжения, брекчирования в рудах указывает на значительную роль тектонического воздействия на протяжении всего периода рудообразования, и не только в дорудный, но и в син-, и пострудный периоды. Учитывая слабую литификацию рудовмещающих пород, интенсивную тектоническую деятельность в пределах рудного района, можно предположить, что часть растворов проникала и откладывала рудное вещество на донной поверхности палеобассейна (в периоды трансгрессии). Этим объясняются находки незначительных по размерам (доли мм – 0.5 см) фрагментов сульфидных построек,

обнаруженные на Зареченском месторождении, благодаря чему этот объект некоторыми исследователями считается аналогом «черных курильщиков» (Масленников и др., 2010; Кузнецова, 2023).

Однако в общем соотношении изученных руд, такие находки не могут утвердительно давать оценку Зареченскому месторождению как объекту исключительно гидротермально-осадочного происхождения. Скорее по совокупности полученных автором данных и данных предшествующих исследователей, позволяет предполагать комбинированный его тип, где основная масса руд все же была сформирована с помощью гидротермально-метасоматического механизма.

В средне- и верхнедевонский регressive-трансгрессивные циклы в пределах Змеиногорского рудного района продолжалась магматическая деятельность, которая приобретала черты антидромной направленности (примерно равное соотношение кислой и основной составляющей). В этот период происходило внедрение среднедевонского (эйфельского) субвулканического давыдовско-каменевского и змеиногорского габбро-гранитного интрузивного комплексов. Ареал их распространения носил более объемный и площадной характер и фиксировался не только в прибортовой, но в большей степени в осевой части Рудноалтайского мегапрогиба, развиваясь в юго-восточном направлении.

С этими магматическими комплексами могли быть связаны новые порции флюидов, которые мигрировали по зонам интенсивной трещиноватости и накладывались на сформированное барит-полиметаллическое оруденение. Возобновленная гидротермальная деятельность способствовала растворению, переотложению сульфидной минерализации и в некоторой степени ее обогащению с формированием халькозин-теннантит-борнитового и карбонат-гипсового парагенезисов с развитой благороднометалльной минерализацией. Эти парагенезисы проявлены на Змеиногорском и Зареченском месторождениях, благодаря их структурному положению, в частности их приуроченности к крупному региональному разлому, по которому они контактируют с крупным батолитом, состоящим из четырех фаз змеиногорского комплекса ( $D_{2-3} z$ ).

Минеральный состав руд также позволяет предполагать некоторые генетические аспекты их формирования. Так, в галенит-халькопирит-сфалеритовом парагенезисе, наряду с основными минералами отмечаются – теллурид серебра (гессит) и самородный теллур.

Теллур считается мантийным элементом, а теллуриды являются типичными минералами гидротермальных, колчеданных и порфировых месторождений, формирующихся в условиях активных континентальных окраин (Hart et al., 2000; Lang et al., 2000; Lang, Baker, 2001; Hart, 2007). Обращают на себя внимание и содержания

серебра в изученных рудах, которые, как правило, в несколько раз превышают содержания золота, что является характерной чертой вулканогенных гидротермальных месторождений (Kovalev et.al, 2004).

В посткаменноугольный период вся территория Рудного Алтая испытала общее поднятие, что отразилось в прекращении осадконакопления и денудации рельефа с различным уровнем эрозионного среза в пределах Алейского поднятия и Змеиногорско-Быструшинского прогиба. Этот процесс, в частности, затронул и тектонические блоки, с локализованными в них барит-полиметаллическими месторождениями с выведением на палеоповерхность интрузивных массивов, вулканогенно-осадочных толщ девона и некоторых рудных тел (Змеиногорское и Стрижковское месторождения), что привело к формированию зоны гипергенеза, с соответствующим преобразованием руд.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы получены новые данные о минералого-геохимических и генетических особенностях формирования руд барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района – Змеиногорского, Зареченского, Стрижковского. Проведено изучение минерального состав руд, установлены минералы, ранее не диагностированные в рудах, выделены типоморфные особенности минеральных ассоциаций, уточнена последовательность рудообразования на месторождениях. На основе современных термобарогеохимических методов исследования флюидных включений в кварце, сфалерите, барите, кальците, обоснованы физико-химические параметры и флюидный режим формирования месторождений.

На месторождениях выделены парагенезисы, соответствующие последовательным стадиям формирования барит-полиметаллических руд. Наиболее ранняя стадия (дорудная) характеризуется хлорит-серицит-кварцевым парагенезисом и соответствует околоврудным метасоматитам. При дальнейшем развитии и подновлении гидротермальной системы происходило формирование галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса (рудная стадия). Минералы гематит-кальцит-баритового парагенезиса (пострудная стадия) завершали формирование основной массы барит-полиметаллических руд изученных месторождений.

Особенностью процесса рудогенеза на Змеиногорском и Зареченском месторождениях является наложенный на сформированные барит-полиметаллические руды более поздний халькозин-теннантит-борнитовый парагенезис (наложенная стадия) с сопутствующей редкой золото-серебряной минерализацией, который в свою очередь сменился карбонат-гипсовым парагенезисом (поздняя пострудная).

Впервые выполнено  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирование околоврудных пород барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, начало их формирования соответствует концу пражского, началу эмского ( $408\text{--}402\pm4.1$  млн. лет) и эйфельскому ( $390\pm3$  млн. лет) векам раннего-среднего девона.

Изотопные исследования сульфидных минералов, выделенных парагенезисов позволяют сделать вывод о смешанном источнике поступления серы. Сульфидам галенит-халькопирит-сфалеритового парагенезиса, также, как и пириту I из хлорит-серицит-кварцевого парагенезиса, свойственны отметки, соответствующие интервалу как мантийных значений (-3 до 3‰), так и характеризующихся коровыми источником (до -5‰), с частичным извлечением серы из вмещающих осадочных пород (до 6.4‰). Сульфиды халькозин-теннантит-борнитового парагенезиса характеризуются самыми облегченными

значениями  $\delta^{34}\text{S}$  (-8.9 – -13.6‰), что может быть связано с заимствованием серы из ранее образовавшихся сульфидов и ее переотложением. Изотопные метки кислорода флюидов, из которых кристаллизовался кальцит из гематит-кальцит-баритового и карбонат-гипсового парагенезисов, указывают на их смешение с метеорными водами, в то время как углерод заимствовался из вмещающих известняков, аргиллитов и алевролитов.

Прослежена эволюция температурного режима и солености рудообразующих растворов, которая характеризуется волнобразным понижением и повышением температур в пределах основных парагенезисов, что может быть связано с поступлением новых порций флюида. Об этом же говорит и изменение солености рудообразующих растворов, в сторону увеличения при отложении гематит-кальцит-баритового парагенезиса (от 1.5 до 9.5 масс. % NaCl экв.). Состав рудных растворов также претерпевал изменения. Хлорит-серицит-кварцевый парагенезис отлагался из хлоридно-магний-калиевого флюида, галенит-халькопирит-сфалеритовый парагенезис из флюида хлоридно-железистого состава, гематит-кальцит-баритовый парагенезис из флюида с хлоридным магний-натриевым составом. Значительный объем в составе рудообразующей флюидной системы занимала вода (в том числе водяной пар) и углекислота, на постоянной основе присутствует широкий спектр углеводородов (кислородсодержащих, алифатических, циклических), серо- и азотсодержащие соединения.

Геологические наблюдения, текстуры и структуры руд, выделенные парагенетические ассоциации, геохимические особенности рудной минерализации, а также поведение стабильных изотопов позволяют предположить полигенный источник вещества, участвующий в формировании изученных месторождений и отнести их к вулканогенному гидротермально-метасоматическому типу. Изученные объекты имеют явную связь с вулканизмом преимущественно кислого состава и контролируются глубинными тектоническими структурами.

Обобщение опубликованного материала и полученных изотопно-геохимических данных позволило сформировать авторское представление о модели формирования барит-полиметаллических месторождениях в пределах Змеиногорского рудного района.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдонин В.В. Структурно-морфологические типы и оклорудные породы колчеданно-полиметаллических месторождений северо-западной части Рудного Алтая // Геология рудных месторождений. – 1980. – № 2. – С. 49–66.
2. Авдонин В. В., Гончарова Т. Я. Фации колчеданоносных вулканогенных комплексов. – М.: МГУ. – 1986. – 163 с.
3. Авдонин В.В. Прогнозирование и поиски колчеданно-полиметаллических месторождений. – М.: МГУ. – 1995. – 52 с.
4. Арбузов С. И., Рихванов Л. П. Геохимия радиоактивных элементов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во, 2009. – 315 с.
5. Бахарев Н. К., Сенников Н. В., Елкин Е. А. Ключевые разрезы девона Рудного Алтая, Салаира и Кузбасса / Отв. ред. Е.А. Елкин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 104 с.
6. Белькова Л. Н., Огнев В. Н., Семенов А. И. Две гипотезы о генезисе полиметаллического оруденения на Алтае // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1954. – №. 1. – С. 30–39.
7. Беспаев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.Я. Месторождения золота Казахстана // Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан. Алматы. – 1997. – 232 с.
8. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Новые данные по геологии и минералого-геохимическому составу барит-полиметаллических руд Змеиногорского месторождения (Рудный Алтай) // Третья Российская молодежная школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (г. Москва, 02–06 декабря 2013 г.). – Москва: ИГЕМ, 2013. – С. 59–62.
9. Бестемьянова К.В. Сравнительный анализ состава рудных минералов барит-полиметаллических руд Змеиногорского и Стрижковского месторождений (Рудный Алтай) // Труды XVIII международного симпозиума имени академика М. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 07–11 апреля 2014 г.). – Томск: НИ ТПУ, 2014. – С. 114–116.
10. Бестемьянова К.В. Минералогия барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Материалы XXI Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа-2015», посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне (г. Екатеринбург, 1–3 октября 2015 г.). – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого, 2015. – С. 20–24.

11. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Минерало-geoхимическая характеристика вкрапленных медных руд Западно-Стрижковского барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Вопросы естествознания. – 2015. – №3(7). – С. 13-16.
12. Бестемьянова К.В. К вопросу о этапности и стадийности барит-полиметаллических руд Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Труды XX международного симпозиума имени академика М. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 4–8 апреля 2016 г.). – Томск: НИ ТПУ, 2016. – С. 116–118.
13. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Тектоника и стадийность рудообразования барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Материалы третьей международной конференции «Корреляция алтайд и уралид: магматизм, метаморфизм, стратиграфия, геохронология, геодинамика и металлогения» (г. Новосибирск, 29 марта–01 апреля 2016 г.). – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2016. – С. 23–25.
14. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Околорудные метасоматиты барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 9. – С. 114–126.
15. Бестемьянова К.В. Геологическое строение и вещественный состав Зареченского барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Труды молодых ученых посвященные 90-летию ИГЕМ РАН «Новое в познании процессов рудообразования». – Москва: ИГЕМ РАН, 2020. – С.16–21.
16. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Минералогия барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2021. – № 9. – Т. 332. – С. 210–222.
17. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Барит-полиметаллическое оруденение Змеиногорского рудного и его генетические аспекты // VIII конференция с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов» (г. Томск, 29 ноября–2 декабря 2016 г.). – Томск: НИ ТГУ, 2016. – С. 23–31.
18. Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Флюидные включения барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Материалы конференции Годичного собрания Российского минералогического общества «Минералогические исследования в интересах развития минерально-сырьевого комплекса

России и создания современных технологий» (г. Апатиты, 16–21 сентября 2024 г.). – Апатиты, Кольский научный центр Российской академии наук, 2024. – С. 118–119.

19. Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. – 1977. – Т. 8. – С. 16–27.

20. Бородаевская М. Б., Горжевский Д.И., Кривцов А.И. Колчеданные месторождения мира. – М: Недра, 1979. – 284 с.

21 Борозновская Н. Н., Быдтаева Н.Г., Корнева А.П. Люминесцентный анализ качества кварцевого сырья. Томск: ЦНТИ, 2015. – 101 с.

22. Борозновская Н. Н., Быдтаева Н.Г. Люминесценция как индикатор микродефектности при оценке качества кварцевого сырья // Рудные месторождения, минералогия, геохимия. Томск: ТГУ, 2003. – С. 12–27.

23. Вейц Б. И. О генетической связи полиметаллического оруденения Рудного Алтая с девонским вулканизмом // Известия АН КазССР, сер. геол. – 1953. – №. 17. – С. 105–115.

24. Вейц Б.И., Покровская И.В., Болгов Г.П. Геолого-минералогическая характеристика полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Алма-Ата. – Т. 3.–1959. – 488 с.

25. Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия) по данным беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и Геофизика. – 2020. – №11. – С. 1535–1560.

26. Венцловайт Е.И., Шатагин Н.Н. Вопросы генезиса Корбалихинского и Зареченского полиметаллических месторождений на Рудном Алтае // Известия Академии наук СССР. – 1969.– № 9. – С. 83–93.

27. Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. – М.: Научный мир. – 2004. – 340 с.

28. Викентьев И.В., Куйбida М.Л., Яковлев В.А., Шелепов Я.Ю., Чугаев А.В. Рудноалтайский колчеданно-полиметаллический пояс (Россия, Казахстан) и факторы его формирования // Геология рудных месторождений. – 2024. – Т. 66. – №6. – С. 567–603.

29. Владимиров А. Г., Пономарева А.П., Шокальский С.П., Халилов В.А., Костицын Ю.А., Пономарчук В.А., Руднев С.Н., Выставной С.А., Крук Н.Н., Титов А.В. Позднепалеозойский-раннемезозойский гранитоидный магматизм Алтая // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – №. 4. – С. 715–729.

30. Владимиров А. Г., Изох А.Э., Поляков Г.В., Бабин Г.А., Мехонюшин А.С., Крук Н.Н., Хлестов В.В., Хромых С.В., Травин А.В., Юдин Д.С., Шелепаев Р.А, Кармышева И.В.,

Михеев Е.В. Габбро-гранитные интрузивные серии и их индикаторное значение для геодинамических реконструкций // Петрология. – 2013. – Т. 21. – №. 2. – С. 177–201.

31. Ворошилов В. Г., Понитевский К. Л. Геохимическая зональность колчеданно-полиметаллических месторождений северо-западной части Рудного Алтая // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2001. – Т. 304. – №. 1. – С. 160–169.

32. Ворошилов В. Г. Рудогенные геохимические поля гидротермальных золоторудных месторождений Сибири // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах». – Новосибирск, 2014. – С. 135–140.

33. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Москва, Изд-во Недра. – 1968. – 226 с.

34. Ганженко Г. Д., Юдовская М. А., Викентьев И. В. Золото-полиметаллическая минерализация Риддер-Сокольского месторождения на Рудном Алтае (Восточный Казахстан) // Минералогия– 2018. – № 4(1). – С. 8–34.

35. Гаськов И. В., Дистанов Э.Г., Миронова Н.Ю., Чекалин В.М. Колчеданно-полиметаллические месторождения верхнего девона северо-западной части Рудного Алтая. – Новосибирск: Наука. – 1991. – 121 с.

36. Гаськов И. В., Дистанов Э.Д., Калугин И.А., Тикунов Ю.В. Металлогеническая специализация и петрохимические особенности девонского вулканизма Рудного и Горного Алтая // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – №. 5. – С. 703–715.

37. Гаськов И. В., Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р., Акимцев В.А. Золото и серебро в полиметаллических месторождениях северо-западной части Рудного Алтая // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – №. 6. – С. 900–916.

38. Гаськов И. В. Колчеданно-полиметаллические месторождения северо-западной части Рудного Алтая (условия формирования и закономерности размещения): дис. ... д-ра геол.-минерал. наук – Новосибирск, 2002. – 336 с.

39. Гаськов И.В., Павлова Г.А., Владимиров А.Г., Гвоздев В.И. Индий и другие элементы-примеси в рудах колчеданно-полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах»; к 120-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР, профессора Феликса Николаевича Шахова. – 2014. – С. 156–162.

40. Гаськов И. В. Особенности развития колчеданных рудно-магматических систем в островодужных обстановках Рудного Алтая и Южного Урала // Литосфера. – 2015. – № 2. – С. 17–39.

41. Гаськов И. В. Особенности эндогенной металлогении Горного и Рудного Алтая (Россия) // Современные проблемы географии и геологии: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Томск, 16–19 октября 2017 г.– Томск: Изд-во ТГУ, 2017. – С. 610–613.

42. Гаськов И. В. Особенности эндогенной металлогении горного и рудного алтая (Россия) // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – №. 8. – С. 1254–1270.

43. Гаськов И. В. Эндогенное золото российского Алтая // Руды и металлы. – 2023. – №. 3. – С. 37–60.

44. Гармаш А. А. Особенности структуры Змеиногорского месторождения на Алтае // Основные вопросы и методы изучения структур рудных полей и месторождений. – М.: Геолтехиздат, 1960. – С. 566–581.

45. Голубев В.С., Шарапов В.Н. Динамика эндогенного рудообразования.– М.: Недра, 1974. – 280 с.

46. Горжевский Д. И. Типы полиметаллических месторождений Рудного Алтая // Доклады Академии наук СССР. – 1970. – Т. 193. – №. 1. – С. 159–163.

47. Горжевский Д.И., Чекваидзе В.Б., Исакович И.З. Типы полиметаллических месторождений Рудного Алтая и их происхождение и методы поисков. – М.: Недра, 1977. – 197 с.

48. Гринев О. М. Историческая ретроспектива и потенциал месторождений Рудного Алтая как источника золота и серебра // Петрология магматических и метаморфических комплексов. – 2002. – Т. 2. – №. 3. – С. 44–58.

49. Гринев О. М. Проблемы оценки и разработки благороднометально-полиметаллических руд Алтая // Материалы краевой научно-практической конференции «Актуальные аспекты геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы Алтайского края. – 2004. – С. 69–86.

50. Гринев О. М. Рифтовые системы Сибири: методология изучения, морфотектоника. – Томск: СТТ, 2007. – 434 с.

51. Гринев О. М., Бестемьянова К. В. К вопросу о структурно-тектоническом контроле барит-полиметаллического орудненения Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Вопросы науки. Серия: Естественно-научные исследования и технический прогресс. – 2015. – Т. 2. – С. 13–17.

52. Гринев О. М., Страхов А. А., Бестемьянова К. В., Гринёв Р. О. Сравнительная формотектоника внешних и внутренних структур Рудно-Алтайского мегапрогиба // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 8. Материалы Всероссийской петрологической конференции с международным участием. Томск, 29 ноября – 2–5 декабря 2016 г. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2016. – С. 93–107.

53. Гринев О. М., Бестемьянова К. В., Гринёв Р. О. Морфоструктуры и вещественный состав эмс-раннеэйфельских вулканитов Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 9. Материалы IX Всероссийской петрографической конференции с международным участием. Томск, 28 ноября – 02 декабря 2017 г. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2017. – С. 118–127.

54. Гринев О. М., Семиряков А. С., Бестемьянова К. В., Гринёв Р. О. К проблеме оруденелых брекчий и золотоносных кварцитов в рудных полях полиметаллических месторождений Рудного Алтая // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 10. Материалы Всероссийской научной конференции. Томск, 27–30 ноября 2018 г. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2018. – С. 103–111.

55. Гринев О. М., Бестемьянова К. В., Семиряков А. С., Гринев Р. О. Структура рудного поля и U-Pb датирование вмещающих и оклорудных пород Змеиногорского барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Динамика и взаимодействие геосфер Земли: материалы Всероссийской конференции с международным участием. Т. 1. Томск, 08–11 ноября 2021 г. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2021. – С. 32–35.

56. Гринев О. М., Семиряков А. С., Бестемьянова К. В., Гринёв Р. О. Морфоструктура и этапность формирования Змеиногорского барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 8. – С. 81–95. DOI:10.17513/use.37872.

57. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. – Изд-во Наука. – 1974. – 274 с.

58. Гусев. А. И., Коробейников А. Ф. Петрогенезис и геодинамическая обстановка формирования золото-обогащенных колчеданных систем Рудно-Алтайского металлогенического пояса // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 30–35.

59. Гутак Я. М., Валиева Ф. Л., Мурzin О. В. Корбалихинская свита Рудного Алтая и проблема возраста Алейского метаморфического комплекса // 300 лет горно-геологической службе России: история горнорудного дела, геологическое строение и полезные ископаемые Алтая. – Барнаул: Изд-во АГУ, 2000. – С. 200–205.

60. Гутак Я. М. Нерешенные проблемы стратиграфии Алтая и их следствия для практики поисковых работ // Бюллетень «Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, гидрогеология, геэкология, минеральные, водные и лесные ресурсы. – 2004. – №. 2. – С. 23–26.

601. Дербиков И. В. К проблеме генезиса сульфидных руд Змеиногорского района Рудного Алтая // Геология рудных месторождений. – 1966. – №. 6. – С. 106–112.

62. Дергачёв А. Л., Ерёмин Н. И., Сергеева Н. Е. Разномасштабные тенденции в эволюции состава руд вулканогенных колчеданных месторождений // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2013. – №. 5. – С. 31–40.

63. Дергачев А. Л., Дергачев А. А., Еремин Н. И. Эпохи свинцово-цинкового рудообразования в геологической истории Земли // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2015. – №. 3. – С. 62–72.

64. Дергачев А. Л., Еремин Н. И. Вулканогенные колчеданные месторождения богатых золотом руд // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2018. – №. 3. – С. 3–11.

65. Дергачев А. Л. Глобальные факторы свинцово-цинкового рудообразования // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2019. – №. 4. – С. 3–10.

66. Дистанов Э.Г. Изотопные исследования процессов рудообразования. – Новосибирск: изд-во Наука. – 1991. – 204 с.

67. Жариков В.А., Русинов В.Л., Маракушев А.А. Метасоматизм и метасоматические породы. – М. Научный мир, 1998. – 492 с.

68. Жариков В.А., Омельяненко Б.И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями / Изучение закономерностей минерализации при металлогенических исследованиях. – М.: Недра. – 1965. – С. 119–124.

69. Житков В. Г. и др. Позиция крупных полиметаллических месторождений Рудного Алтая в космогеологических структурах // Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых, Томск: Изд-во ТПУ. – 2005. – С. 391–396.

70. Зайков В.В. Вулканализм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин. – Москва: изд-во Наука. – 2006. – 429 с.

71. Замятина Д. А., Мурzin В. В. Тамуньевское месторождение золота на Северном Урале: физико-химические условия образования, источники рудного вещества и флюида, генезис // Литосфера. – 2019. – №. 1. – С. 139–147.

72. Зиновьев С.В. Роль динамометаморфизма в формировании рудных месторождений (на примере колчеданных Тишинского и Риддер-Сокольского месторождений Рудного Алтая) // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 3. – С. 521–536.

73. Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И., Натапов Л. М. Тектоника литосферных плит территории СССР // М.: Недра. – 1990. – Т. 1. – 327 с.

74. Дмитриев В. П. Основные черты геологии Зареченского барит-полиметаллического месторождения // Геология рудных месторождений. – 1964. – Т. 6. – № 2. – С. 97–101.

75. Дьячков Б. А., Мизерная М. А., Пяткова А. П., Бисатова А. Е., Мирошникова А.П., Кузьмина О.Н., Зимановская Н.А., Ойцева Т.А., Черненко З.И. К проблеме формирования колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая // Отечественная геология. – 2021. – № 5. – С. 3–16.

76. Иванкин П. Ф., Иншин П. В., Кузебный В. С. Рудные формации Рудного Алтая. – Изд-во АН КазССР. – 1961. – 286 с.

77. Казицын Ю. В., Рудник В. А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. – Недра, 1968. – 365 с.

78. Кашин С. В., Молчанов А. В., Шатов В. В. Гидротермальные метасоматические формации регионального распространения и их использование для прогнозирования скрытого колчеданно-полиметаллического оруденения (на примере Змеиногорского рудного района, Рудный Алтай) // Региональная геология и металлогения. – 2013. – № 56. – С. 65–77.

79. Каюпов А. К., Марьин А. М., Мысник А. М. Закономерности размещения и особенности формирования полиметаллических месторождений в Зыряновском рудном районе // Проблемы генезиса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Алма-Ата, Наука. – 1977. – С. 129–141.

80. Кепежинскас К.Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы / Акад. наук СССР, Институт геологии и геофизики. Сибирское отделение. – М.: Наука, 1965. – 135 с.

81. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.И., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. – Изд-во Химия. – 1972. – 247 с.

82. Козлов М. С. Условия формирования Рудноалтайской металлогенической провинции // Геология рудных месторождений. – 2015. – Т. 57. – №4. – С. 299–326.

83. Контарь Е. С. Месторождения свинца и цинка в истории формирования земной коры // Литосфера. – 2016. – №. 3. – С. 5–26.

84. Крейтер И.В., Кузнецов В.В. Контактовый метаморфизм на свинцово-цинковых месторождениях в Змеиногорском рудном районе (Рудный Алтай) // Геология рудных месторождений. – 1983. – № 3. – С. 96–99.

85. Кряжев С. Г. Генетические модели и критерии прогноза золоторудных месторождений в углеродисто-терригенных комплексах // дисс. докт. геол.-минер. наук. – 2017. – 288 с.

86. Кудрявцева Н. Г., Кузнецов В. В., Серавина Т. В. Геодинамические обстановки формирования месторождений цветных и благородных металлов Большого Алтая // Отечественная геология. – 2022. – №. 2. – С. 12–23.

87. Кузебный В. С. Магматические формации Юго-Западного Алтая и их металлогения. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 342 с.

88. Кузнецов В. В., Кудрявцева Н. Г., Серавина Т. В., Мурzin О.В., Корчагина Д.А., Кузнецова С.В., Миляев С.А. Основы прогноза и поисков колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. – М.: Изд-во ЦНИГРИ, 2019. – 208 с.

89. Кузнецова С. В. Минералого-geoхимические особенности рудных тел колчеданно-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного района, Рудный Алтай // Руды и металлы. – 2011. – № 3. – С. 106–107.

90. Кузнецова С. В. Некоторые вопросы генезиса и минералогические особенности стратиформных руд колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, Алтайский Край // Руды и металлы. – 2017. – С. 40–50.

91. Кузнецова С. В. Структурно-текстурные признаки гидротермально-осадочного происхождения руд колчеданно-полиметаллических месторождений Змеиногорского и Рубцовского районов Рудного Алтая: автореф. дис. ... канд. геол.- минерал. наук. – Москва, 2023. – 30 с.

92. Куйбida М. Л., Крук Н. Н., Падерин В.В. Плагиогранитный магматизм Рудного Алтая // Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов: материалы I междунар. геол. конф. Улан-Удэ. 26–29 августа 2008 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2008. – С. 210–211.

93. Куйбida М. Л., Крук Н.Н., Мурzin О.В., Шокальский С.П., Гусев Н.И., Кирнозова Т.И., Травин А.В. Геологическая позиция, возраст и петрогенезис плагиогранитов северной части Рудного Алтая // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – №. 10. – С. 1668–1684.

94. Куйбida М. Л., Крук Н.Н., Мурzin О.В., Шокальский С.П., Гусев Н.И. Данные о возрасте плагиогранитов алейского комплекса (Рудный Алтай) // Геология, геофизика и минеральное сырье Сибири. – 2014. – С. 202–206.

95. Куйбida М. Л. Базальтовый вулканизм системы островная дуга – задуговый бассейн (Алтайская активная окраина) // Тихоокеанская геология. – 2019. – Т. 38, № 3. – С. 108–120. – DOI: 10.30911/0207-4028-2019-38-3-108-120.

96. Летувинкас А.И. Стадийность гидротермального минералообразования. – Изд-во Томского ун-та. – 1991. – 215 с.

97. Лобанов К. В. Медно-колчеданное оруденение Юго-Западного Алтая: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 2012. – 20 с.

98. Лобанов К. В., Некос В. В. Месторождения типа SEDEX-важнейший источник Zn, Pb и Ag в мире. Краткий мировой обзор. Перспективы России и Красноярского края // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2017. – Т. 10. – №. 7. – С. 881–907.

99. Масленников В.В., Масленникова С.П., Лейн А.Ю., Богданов Ю.А., Третьяков Г.А. Фанерозойские" черные курильщики" как индикаторы состава рудовмещающих комплексов // Литосфера. – 2010. – №. 3. – С. 153–162.

100. Масленников В.В. Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режимов вулканизма // Литосфера. – 2012. – №. 5. – С. 96–113.

101. Масленников В.В., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Целуйко А.С., Котляров В.А., Крайнев Ю.Д., Чурин Е.И., Херрингтон Р.Е. Блеклые руды в палеозойских «курильщиках» из колчеданных месторождений Урала и Рудного Алтая. // Минералогия. – № 4. – С. 53–78.

102. Маракушев А. А., Панеях Н. А., Зотов И. А. Петрогенетические типы колчеданных и полиметаллических месторождений // Литосфера. – 2011. – №. 3. – С. 84–103.

103. Мурзин О. В., Мурзина Н. М. Змеиногорское месторождение золотосеребропарит-полиметаллических руд: геологическое строение, генезис, перспективы освоения // Материалы 2-й научно-практической конференции «Геология, геофизика и минеральное сырье Сибири». Новосибирск, 2015. –Т. 1. –С. 174–178.

104. Николаева А.Н. Теллуро-висмутовая минерализация в колчеданных месторождениях Абыз и Малеевское (Республика Казахстан) ): авт. дис. ... канд. геол.-минерал. наук – Томск, 2024. – 23 с.

105. Палесико Б. Л. Вулканизм и колчеданно-полиметаллическое оруденение восточного склона Алейской геоантиклинали (Рудный Алтай): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 1984. – 265 с.

106. Петровская Н.В. О систематике минеральных ассоциаций, возникающих при гидротермальном минералообразовании // Геология рудных месторождений. – 1965. – № 1. – С. 3–13.

107. Попов В.В., Стучевский Н.И., Демин Ю.И. Полиметаллические месторождения Рудного Алтая. – М.: ИГЕМ РАН. – 1995. – 414 с.

108. Потурай В. А. Органическое вещество в гидротермальных системах Дальнего Востока разных типов и обстановки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – №. 11. – С. 6–16.

109. Прокофьев В.Ю., Наумов В. Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1069–1087.

110. Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов палеозойских золоторудных месторождений // Геохимия. – 2018. – № 12. – С. 1141–1157.

111. Промыслова М. Ю. Геодинамические условия образования девонской рудоносной базальт-риолитовой формации Лениногорского горнорудного района (Рудный Алтай): автореф. дис. .... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2005. – 27 с.

112. Рёдер Э. Флюидные включения в минералах.– М. Мир – Т. 1. – 1987. – 560 с.

113. Рёдер Э. Флюидные включения в минералах.– М. Мир – Т. 2. – 1987. – 632 с.

114. Ротараш И. А., Самыгин С. Г., Гредюшко Е. А. Девонская активная континентальная окраина на юго-западном Алтае // Геотектоника. – 1982. – № 1. – С. 44–59.

115. Рундквист Д. В., Павлова И. Г. Опыт выделения формаций гидротермально-метасоматических пород // Записки ВМО. – 1974. – №. 3. – С. 289–304.

116. Сазонов А.М. Петрография и петрология метаморфических и метасоматических пород. – Красноярск: СФУ. – 2007. –324 с.

117. Сазонов В. Н., Огородников В. Н., Поленов Ю. А. Поведение РЗЭ в низко-среднетемпературном гидротермальном процессе и их индикаторная роль на примере метасоматических колонок, дифференцированных по составу эдуктов (Урал) // Литосфера. – 2009. – №. 4. – С. 51–65.

118. Секерина Д. Д., Дергилева Е. А., Егоров А. С. Закономерности локализации структур каледонского и герцинского орогенеза Рудного Алтая // Региональная геология и металлогения. – 2023. – № 91. – С. 52–62.

119. Семиряков А. С., Гринев О. М., Бестемьянова К. В., Гринев Р. О. Актуальные вопросы генезиса Змеиногорского золото-серебро-барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Новое в познании процессов рудообразования: труды молодых ученых. – М.: ИГЕМ РАН, 2020. – С. 132–134.

120. Семиряков А. С., Гринёв О. М., Бестемьянова К. В., Гринев Р.О., Морозова Е.Н, Адылбаев Р.Н. Плюмовая природа и конвергентность геохимических признаков базитов

эмса – эйфеля северо-восточной части Рудного Алтая // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 11. – С. 138–146.

121. Семиряков А. С., Гринев О. М., Бестемьянова К. В., Гринев Р. О. Аспекты формирования и развития Змеиногорского прогиба (Рудный Алтай) в раннем и среднем девоне // Петрология магматических и метаморфических комплексов: материалы XI Всероссийской научной конференции с международным участием. Т. 11. Томск, 28 ноября – 02 декабря 2022 г. – Томск: ООО «Компания Милон», 2022. – С. 133–142.
122. Семиряков А. С., Гринев О. М., Бестемьянова К. В. Петрография и петрохимия магматитов Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Всероссийская молодежная геологическая конференция памяти В. А. Глебовицкого: сборник тезисов докладов. Санкт-Петербург, 27–29 марта 2020а – СПб.: Изд-во ВВМ, 2020. – С. 67–70.
123. Семиряков А. С., Бестемьянова К. В. Проблема возраста терригенно-метаморфогенной корбалихинской толщи Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Азимут геонаук. Вып. 1: материалы Междисциплинарной молодежной научной конференции «Азимут ГЕОнаук – 2020». Томск, 18–19 ноября 2020б – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2020. – С. 89–92.
124. Семиряков А.С., Бестемьянова К.В., Гринев О.М. Новые данные U-Pb датирования цирконов зеленых сланцев Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Труды XXV международного симпозиума имени академика Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 5–9 апреля 2021 г.). – Томск: НИ ТПУ, 2021 – Т. 1. – С. 28–29.
125. Семиряков А.С., Бестемьянова К.В. Результаты U-Pb датирования вулканоплутонических образований Змеиногорского месторождения (Рудный Алтай) // Материалы XIX Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 12–16 апреля 2021 г.). – Санкт-Петербург: СпбГУ, 2021. – Т. 4. – С. 90–92.
126. Семиряков А.С. Магматизм и этапы формирования девонских морфоструктур северной части Рудного Алтая): дис. ... канд. геол.-минерал. наук – Томск, 2023. – 202 с.
127. Серавина Т. В., Кузнецова С. В., Филатова Л. К. Особенности вещественного состава вмещающих пород и руд Лазурского рудного поля (Змеиногорский рудный район, Рудноалтайская минерагеническая зона) // Отечественная геология. – 2021. – № 3–4. – С. 36–47.
128. Серавкин И. Б. Вулканализм и колчеданные месторождения Южного Урала. – 1986. – 267 с.

129. Серавкин И. Б., Косарев А. М. Южный Урал и Рудный Алтай: сравнительный палеовулканический и металлогенический анализ // Геология рудных месторождений. – 2019. – Т. 61. – №2. – С. 3–22.

130. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. – Изд-во Недра. – 1976. – 688 с.

131. Старостин В. И., Игнатов П. А. Геология полезных ископаемых. Учебник для высшей школы. – М.: Академический проект, 2006. – 512 с.

132. Травин А. В. Термохронология субдукционно-коллизионных, коллизионных событий Центральной Азии: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 2016. – 320 с.

133. Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. – М.: Наука. – 1986. – 199 с.

134. Туркин Ю.А. Тоналит-плагиогранит-лейкогранитовая формация Рудного Алтая // Природные ресурсы Горного Алтая. – 2009. – № 2. – С. 70–79.

135. Туркин Ю.А., Новоселов К.Л. Петролого-geoхимические особенности девонских гранитоидов северо-западной части Рудного Алтая // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 5–15.

136. Ширай Е.П., Филатов Е.И., Гусев Г.С. и др. Металлогения рядов геодинамических обстановок островных дуг. – М.: МПР РФ, ИМГРЭ. – 1999. – 436 с.

137. Фор Г. Основы изотопной геологии: пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

138. Чекалин В. М., Королев Г. Г. Геолого-генетическая модель Среднего и Зареченского месторождений полиметаллических и барит-полиметаллических руд на Рудном Алтае // Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. – Новосибирск: Наука. – 1988. – С 88–98.

139. Чекалин В. М. Основные закономерности размещения и принципиальная модель формирования колчеданно-полиметаллических месторождений северо-западной части Рудного Алтая // Геология и геофизика. – 1991. – Т. 10. – С. 75–89.

140. Чекалин В. М. Геолого-генетическая модель Змеиногорского золото-серебро-барит-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Руды и металлы. – 1996. – №6. – С. 55–65.

141. Чекалин В. М. Минерально-сырьевые ресурсы Юго-Западного Алтая на службе человека в прошлом, настоящем и будущем // Экономика природопользования Алтайского региона: история, современность, перспективы. Материалы региональной научно-практической конференции. Барнаул, 12–13 октября 2000 г. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2000. – С. 144–152.

142. Чекалин В. М. Северо-Западный Алтай как родина горнозаводского дела Сибири в прошлом, настоящем и будущем // Международный научно-практический форум

Минерально-сырьевая база Сибири: история становления и перспективы. Материалы научно-практической конференции. История становления Сибирской геологической школы и геологических исследований. – Издание 2-е доп. и испр. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – Том II. – С. 541–557.

143. Чекалин В. М. О состоянии и перспективах минерально-сырьевой базы цветных металлов северо-западной части Рудного Алтая // Материалы круглых столов Нефть. Газ. Геология. Экология: современное состояние, проблемы, новейшие разработки, перспективные исследования. – Томск: Издательство ТПУ, 2010. –288 С. – 2010. – С. 270–277.

144. Чекалин В. М., Дьячков Б. А. Рудноалтайский полиметаллический пояс: Закономерности распространения колчеданного оруденения // Геология рудных месторождений. – 2013. – Т. 55. – № 6. – С. 513–532.

145. Чекваидзе В.Б. Окоррудные метасоматиты колчеданно-полиметаллических месторождений и их поисковое значение. – М. Недра. – 1981. – 240 с.

146. Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В., Дергачев А.Л., Раткин В.В. Источники металлов колчеданных местородений Рудного Алтая по данным высокоточного MC-ICP-MS изучения изотопного состава свинца // Геохимия. – Т. 68. – №.6. – С. 545–569.

147. Целуйко А.С., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Садыков С.Р. Изотопный состав серы сульфидов продуктов разрушения палеокурильщиков Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал). // Минералогия. – 2015. – № 4. – С. 103–111.

148. Целуйко, А.С., Анкушева, Н.Н., Садыков, С.А. Условия образования и источники флюида Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным термобарогеохимии изотопно-геохимических исследований // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 132–145.

149. Шатагин Н. Н., Дороговин Б. А., Юрышев М. В. Возрастные соотношения даек и руды в Зареченском месторождении (Рудный Алтай) // Доклады Академии наук СССР. – 1968. – Т. 181. – №. 5. – С. 1213–1215.

150. Щерба Г. Н. Большой Алтай (геология и минерагения). 3 кн. – Алматы: Фылым, 1998. – Кн. 1. Геологическое строение. – 304 с.

151. Щерба Г. Н., Дьячков Б. А., Нахтигаль Г. П. Металлогения Рудного Алтая и Калбы – Алма-Ата: Наука, 1984. – 240 с.

152. Щерба Г. Н. Вулканогенная гипотеза генезиса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая // Современная геология. – 1974. – №. 9–23.

153. Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1996. – T. 123. – №. 3. – P. 323–333.

154. Baumgartner M., Bakker R. J. Raman spectroscopy of pure H<sub>2</sub>O and NaCl-H<sub>2</sub>O containing synthetic fluid inclusions in quartz—a study of polarization effects // Mineralogy and Petrology. – 2009. – T. 95. – №. 1. – P. 1–15.

155. Bestemianova K.V., Grinev O.M. Steps and stages of ore mineralization of barite-polymetallic deposits at Zmeinogorsk ore district (Rudny Altai) // Materials of International school of earth science «Moscow International School of Earth Sciences» (Moscow, 23–28 may 2016 г.). – Moscow: Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 2016. – P. 16–17.

156. Bestemianova K. V., Grinev O. M. Barite-polymetallic mineralization of Zmeinogorsk ore district and some genetic aspects of its formation // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 110. – № 012003. – DOI: 10.1088/1755-1315/110/1/012003.

157. Bestemianova K. V., Grinev O. M. Geological structure and conditions of formation of Strizhkovskoe barite-polymetallic deposit (Ore Altai) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 319. – № 012001. – DOI: 10.1088/1755-1315/319/1/012001.

158. Bestemianova K.V., Grinev O.M. Barite-polymetallic mineralization of Zmeinogorsk ore district and some genetic aspects of its formation // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. – Vol. 110. – P. 1–7. doi:10.1088/1755-1315/110/1/012003

159. Bestemianova K.V., Grinev O.M. Zarechensk barite-polymetallic deposit and some conditions of its ore accumulation // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. Abstract of the 18<sup>th</sup> International Conference. (Albena, Bulgaria 2– 8 July, 2018) – 2018. – V. 18. – P. 635–641.

160. Bestemianova K.V., Grinev O.M. Petro-geochemical characteristics of melnichnaya suite rocks (Zmeinogorsky ore area, Rudny Altai) // The 28<sup>th</sup> Goldschmidt conference proceeding of the conference. – 2018. <https://goldschmidtabstracts.info/2018/184.pdf>

161. Bestemianova K.V., Grinev O.M. Age and conditions of formation of barite-polymetallic ores of Zmeinogorsky ore district (Ore Altai, Russia) // Goldschmidt – 2021. <https://doi.org/10.7185/gold2021.6817>

162. Bodnar R., Frezzotti M.L. Microscale Chemistry: Raman Analysis of Fluid and Melt Inclusions // Elements. – 2020. – V. 16. – P. 93–98.

163. Bozkaya G., Banks D. A. Sulfur isotope geochemistry and mineralogy of Balcilar vein type barite-sulphide mineralization, Biga peninsula, NW Turkey // Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. – 2016. – T. 22. – №. 3. – C. 200–205.

164. Dubessy J., Poty B., Ramboz C. Advances in COHNS fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions // European journal of Mineralogy. – 1989. – T. 1. – №. 4. – P. 517–534.

165. Doe B.R., Zartman R.E. Plumbotectonics I. The Phanerozoic // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. N. Y.: Wiley Interscience, 1979. – Chap. 2.– P. 22–70.

166. Frezzotti M. L. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis / M. L. Frezzotti, F. Tecce, A. Casagli // Journal of Geochemical Exploration. – 2012. – Vol. 112. – P. 1–20. – DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.

167. Hart C.J.R. Reduced intrusion-related gold systems. In Goodfellow WD (ed.) Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods // Geol Assoc Canada, Mineral Deposits Division. – Spec Publ, 2007. – P. 95–112.

168. Hart C.J., Baker T., Burke M. New exploration concepts for country-rock-hosted, intrusion-related gold systems: Tintina gold belt in Yukon. In The Tintina Gold Belt: Concepts, Exploration and Discoveries; British Columbia and Yukon Chamber of Mines // Vancouver, BC, Canada, 2000. – Volume 2. – P. 145–172.

169. Hedenquist J.W., Lowenstern J.B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits // Nature. – 1994. – V. 370. – P. 519–527.

170. Hey M.H. A new review of the chlorites // Mineralogical magazine. – 1954. – № 30. – P. 277–292.

171. Holten T.; Jamtveit, B.; Meakin, P. Noise and Oscillatory Zoning of Minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – V. 64. – P 1893–1904, doi:10.1016/S0016-7037(99)00444-5.

172. Grinev O.M., Semiryakov A.S., Bestemianova K.V., Grinev R.O. Stages of formation of Rudny Altai in the pre-Devonian // Goldschmidt – 2021. <https://doi.org/10.7185/gold2021.5596>

173. Grinev O. M., Semiryakov A. S., Bestemianova K. V., Grinev R. O. U-Pb geochronology of subvolcanic and pyroclastic formations of the Zmeinogorsk barite-polymetallic deposit (Rudny Altai) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – Vol. 988. – № 032078. – DOI: 10.1088/1755-1315/988/3/032078.

174. Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types // Ore Geology Reviews. – 1998. – V. 13. – P. 7–27.

175. Demars C., Pagel M., Deloule E., Blanc P. Cathodoluminescence of quartz from sandstones: interpretation of the UV range by determination of trace element distribution and fluid-inclusion P-T-X properties in authigenic quartz. – Amer. Miner. – 1996. – V.81. – P. 891–901.

176. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Berlin: Springer, 2009. – 285 p.

177. Keith M., Haase K.M, Klemd R., Krumm S., Strauss H. Systematic variations of trace element and sulfur isotope compositions in pyrite with stratigraphic depth in the Skouriotissa volcanic-hosted massive sulfide deposit, Troodos ophiolite, Cyprus // Chemical Geology. – 2016. – T. 423. – P. 7–18.

178. Kerrich R. Carbon-isotope systematics of Archean Au-Ag vein deposit in the Superior Province // Canadian Journal Earth Science. – 1990. – V. 27. – P. 40–56.

179. Korsakov A. V. et al. Raman imaging of fluid inclusions in garnet from UHPM rocks (Kokchetav massif, Northern Kazakhstan) // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – T. 80. – №. 1. – P. 88–95.

180. Kovalev K. R. Gold and silver in ores of volcanogenic hydrothermal and hydrothermal-sedimentary pyrite-polymetallic deposits of Siberia // Russian Geology and Geophysics. – 2004. – T. 45. – №. 10. – P. 1171–1185.

181. Kranidiotis P., MacLean W.H. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec // Econ. Geol. – 1987. – V. 82. – P. 1898–1911.

182. Kuibida M. L., Kruk N.N., Murzin O.V., Murzina N.M., Yakovlev V.A., Sheleпов Y.Y., Chugaев A.V., Mizernaya M.A., Shelepaev R.A., Kotler P.D., Mikheev E.I., Nikolaeva I.V., Palesskiy S.V., Semenova D.V., Soloshenko N.G., Pyatkova A.P. Givetian-Frasnian rift-related volcanism of the Shipunikha Depression, NW Rudny Altai, Central Asia: Tectono-magmatic significance and new constraints on whole-rock geochemistry, Nd-isotopic data and UPb ages // Lithos. – 2024. – T. 490. – P. 107849.

183. Lang J.R., Baker T. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding // Mineralium Deposita, 2001. – Vol. 36. – P.477–489.

184. Lang, J.R., Baker T., Hart C.J., Mortensen J.K. An exploration model for intrusion-related gold systems // Society of Economic Geologists Newsletter, 2000. – 40 (1). – P. 6–15.

185. L'heureux I., Fowler A. D. Branching and oscillatory patterns in plagioclase and Mississippi-valley type sphalerite deposits // Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. – P. 85–108.

186. McDowell S. D., Elders W.A. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore, Salton Sea geothermal field, California, USA. Contrib. Mineral. Petrol. – 1980. – V. 74. – P. 293–310.

187. Migdisov A.A. , Guo X., Xu H., Williams–Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R. Hydrocarbons as ore fluids // *Geochem. Persp. Let.* – 2017. – V.5. – P.47–52.

188. Moussaid A., Aissa M., Voudouris P., Mezougance H., Benbaihim M., Ilmens S., Azim M., Souirim M., Loudaoued I., Prokopyev I. Stromeyerite, mckinstryite and jalpaite from the Tagmout Ag–Cu deposit, Eastern Saghro, Morocco: Mineralogical insights and possible origin // *Journal of African Earth Sciences*. – 2023. – T. 206. – P. 105018.

189. Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits // *Rev. Mineralogy*. 1986. V.16. P. 491–560.

190. Ohfiji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids—a review // *Earth-Science Reviews*. – 2005. – T. 71. – №. 3-4. – P. 147–170.

191. Pagel M. Cathodoluminescence in geosciences. Publisher: Berlin; New York: Springer, 2000. – 514 p.

192. Palenik C. S. et al. “Invisible”gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *American Mineralogist*. – 2004. – T. 89. – №. 10. – P. 1359–1366.

193 Patrice De Caritat, Jan Hutcheon and John L. Walshe Chlorite geothermometry. *Clays and Minerals*. –1993. – V.41. – № 2. – P. 219–239.

194. Putnis A. Mineral replacement reactions // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* – 2009. – № 70. – P. 87–124. – DOI: 10.2138/rmg.2009.70.3.

195. Sejkora J. et al. Tetrahedrite-(Cd), Cu<sub>6</sub>(Cu<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>)Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, from Radětice near Příbram, Czech Republic: the new Cd member of the tetrahedrite group // *European Journal of Mineralogy*. – 2023. – T. 35. – №. 6. – P. 897–907.

196. Prieto M. Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2009. – T. 70. – №. 1. – P. 47–85.

197. Reed M. H., Palandri J. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2006. – T. 61. – P. 609–631.

198. Reich M. et al. Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – T. 69. – №. 11. – P. 2781–2796.

199. Repstock A.. Chemical composition and varieties of fahlore-group minerals from Oligocene mineralization in the Rhodope area, Southern Bulgaria and Northern Greece // *Mineralogy and Petrology*. – 2016. – T. 110. – P. 103–123.

200. Seal R. R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. – 2006. – T. 61. – №. 1. – P. 633–677.

201. Semiryakov A. S., Grinev O. M., Bestemianova K. V., Grinev R. O. Mineralogy and prospect of noble metals of gold-bearing ore breccias from ore fields of polymetallic deposits of

Ore Altai // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. –Vol. 319. – № 012018. – DOI: 10.1088/1755-1315/319/1/012018.

202. Shendrik R.Y., Plechov P.Y., Smirnov S.Z. ArDI-the system of mineral vibrational spectroscopy data processing and analysis // New Data on Minerals. – 2024. – Vol. 58. – P. 26–35. – DOI. 10.25993/FM. 2024.58.2024.008.

203. Shore, M.; Fowler, A.D. Oscillatory Zoning in Minerals: A Common Phenomenon. *Can. Mineral.* – 1996, – №34 – P. 1111–1126.

204. Skarpelis N. Setting, sulfur isotope variations, and metamorphism of Jurassic massive Zn-Pb-Ag sulfide mineralization associated with arc-type volcanism (Skra, Vardar zone, Northern Greece) // *Resource Geology*. – 2020. – T. 70. – №. 4. – P. 311–335.

205. Steele-MacInnis M., Lecumberri-Sanchez P., Bodnar R. J. *HokieFlincs\_H2O-NaCl*: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H<sub>2</sub>O–NaCl // *Computers & Geosciences*. – 2012. – T. 49. – P. 334–337.

206. Sun S., McDonough W. F.. Saunders Eds. A. D., Norry M. J. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the ocean basins* // *Geological Society. Special Publ.* – 1989. – Vol. 42. – P. 313–345. – DOI: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19.

207. Taylor H.P.Ir. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1997. –P. 229–302.

208. Toulmin P. III, Barton P.B. Jr. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1964. – V. 28. – P. 641–671.

209. Warr L. IMA-CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical magazine*, 2021.–85 p. 291-320. DOI:10.1180/mgm.2021.43

210. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *American Mineralogist*. – 2010. – Vol. 95. – P. 185–187. – DOI: 10.2138/am.2010.3371.

211. Zane A., Weiss Z. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data // *Rend. Fis. Acc. Linceis*. – 1998. – T. 9. – V. 9. – P. 51–56.

212. Zheng Y.-F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // *Geochemical J.* 1999. – V. 33. – P. 109–126.

213. Xu J. et al. Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from the Kelan volcanosedimentary basin, Altaides, China // *Economic Geology*. – 2011. – T. 106. – №. 1. – C. 145–155.

### **Фондовые материалы**

214. Дмитриев В.П., Филейчик А.В. Отчёт о дополнительных разведочных работах, проведённых на месторождении в 1956г. Корбалихинской партией «Новые данные о структуре Стрижковского полиметаллического месторождения в Рудном Алтае». ФГУ КузТФГИ, 1957 – Т. 1. – 130 с.

215. Вьюнов Ф. Н., Стакович Ф. Д. Отчет о разведке Змеиногорского месторождения на Алтае за 1947–1948 гг. – Змеиногорск, 1949. – 185 с.

216. Выдрин В.Н., Венцловайте Е.И. Геологическое строение Змеиногорского (Корбалихинского) рудного поля (Рудный Алтай). Объяснительная записка к карте рудного поля масштаба 1:10 000. Т. 1. ФГУ КузТФГИ, 1959. – 145 с.

217. Мытникова А.М., Панин А.П., Карюк Н.И. Змеиногорское полиметаллическое месторождение (Заводская партия, 1955-59 гг.). Подсчёт запасов по состоянию на 01.09.1959 г. Т. 1-4. ФГУ КузТФГИ, 1959 – 102 с.

218. Никонов О. И., Вильдяев В. М., Голдырев Н. В. Составление прогнозно-металлогенической карты части Рудного Алтая масштаба 1:200 000. Листы М-44-IV (19,20), X и XI (Отчет за 1983–1987 гг.). Т. 1–7. – ТГФ Южсибгеолкома, 1988. – 112 с.

219. Федак С. И., Туркин Ю.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Издание второе. Серия Алтайская. Лист М-44-XI (Змеиногорск). Объяснительная записка. – М.; СПб. – 2008. – 263 с.

Таблица А.1 – Микроэлементный состав окаторудных метасоматитов в г/т (по данным ICP-MS, методика СТО ТГУ 048-2012)

Element	123р-014	143р-016	143р-017	123р-018	123р-019	123р-020	12Стр-083	12Стр-128	14Стр-180	14Стр-181
<b>Li</b>	14.87	8.28	4.62	5.93	5.91	8.39	0.63	3.87	0.42	6.95
<b>Be</b>	0.96	0.69	0.50	1.33	0.92	0.69	0.68	0.43	0.54	0.71
<b>B</b>	3.74	3.05	2.32	2.58	2.34	0.86	2.97	2.27	3.01	1.66
<b>Sc</b>	3.61	2.54	2.01	3.24	3.56	3.81	3.48	1.58	1.01	2.53
<b>Ti</b>	737.93	513.64	398.66	822.25	741.93	406.90	535.94	383.78	333.07	545.93
<b>V</b>	14.69	9.17	12.94	6.88	4.78	4.21	15.39	11.84	9.26	11.80
<b>Cr</b>	2.14	16.17	7.75	9.69	9.05	13.33	4.63	7.09	6.57	9.09
<b>Mn</b>	265.36	194.85	357.84	448.87	115.85	436.23	37.20	159.28	139.05	358.82
<b>Co</b>	2.34	1.12	3.26	1.59	1.54	16.42	1.94	2.77	2.40	1.98
<b>Ni</b>	2.69	3.95	2.48	3.06	23.14	3.28	2.53	5.20	3.35	21.06
<b>Cu</b>	4.91	53.22	17.68	36.00	100.93	13.14	43.44	17.54	95.58	25.32
<b>Zn</b>	255.32	65.04	116.30	547.36	667.25	89.32	189.62	81.06	65.96	199.50
<b>Ga</b>	8.35	5.13	6.54	8.50	6.71	9.54	7.66	5.02	7.05	7.09
<b>Ge</b>	0.34	0.22	0.43	0.30	0.40	1.31	0.18	0.33	0.24	0.29
<b>Rb</b>	40.46	29.62	30.15	55.31	58.38	64.15	50.53	30.33	44.94	26.26
<b>Sr</b>	22.59	13.89	10.09	19.40	75.28	46.89	5.39	12.19	6.09	9.76
<b>Y</b>	10.33	8.25	11.80	14.04	16.40	37.03	9.45	12.43	7.56	12.76
<b>Zr</b>	47.43	25.25	45.64	97.21	93.86	112.16	33.98	35.73	56.70	28.68
<b>Nb</b>	5.24	3.97	4.51	5.83	5.05	9.17	4.58	3.74	5.10	3.70
<b>Mo</b>	0.29	0.72	6.98	2.08	3.59	1.09	1.14	3.21	2.42	0.86
<b>Cd</b>	1.08	0.50	1.14	16.98	13.39	0.83	2.60	1.12	0.84	1.19
<b>Sn</b>	1.34	1.20	1.34	2.07	1.55	1.74	1.50	1.25	0.76	1.07
<b>Sb</b>	6.48	3.52	9.84	26.82	45.61	2.84	1.15	9.28	11.52	0.62
<b>Cs</b>	0.43	0.25	0.25	0.59	0.50	0.19	0.43	0.35	0.43	0.20
<b>Ba</b>	427.36	449.53	884.25	677.71	6986.36	4848.96	567.01	280.05	258.99	593.75
<b>La</b>	15.40	9.44	19.01	11.64	14.35	26.43	6.49	12.88	10.64	11.67
<b>Ce</b>	31.47	19.47	38.41	26.87	32.43	63.47	15.31	29.41	24.92	24.77
<b>Pr</b>	3.43	2.17	4.12	2.76	3.43	6.21	1.70	3.04	2.39	2.73
<b>Nd</b>	12.26	7.90	14.10	10.16	13.29	30.76	6.36	10.87	8.59	9.85
<b>Sm</b>	2.26	1.55	2.48	2.17	2.91	6.86	1.43	2.04	1.53	1.93
<b>Eu</b>	0.30	0.21	0.24	0.36	0.04	0.51	0.14	0.27	0.20	0.31
<b>Gd</b>	2.04	1.47	2.31	2.18	2.73	6.69	1.42	2.06	1.44	2.03
<b>Tb</b>	0.32	0.23	0.35	0.37	0.44	1.09	0.25	0.33	0.21	0.34
<b>Dy</b>	1.89	1.44	2.09	2.42	2.81	7.04	1.64	2.16	1.31	2.24
<b>Ho</b>	0.40	0.31	0.45	0.54	0.62	1.51	0.36	0.47	0.29	0.49
<b>Er</b>	1.17	0.91	1.29	1.57	1.86	4.47	1.13	1.34	0.86	1.40

Продолжение таблицы А.1

<b>Tm</b>	0.19	0.15	0.20	0.26	0.30	0.68	0.18	0.20	0.14	0.21
<b>Yb</b>	1.32	1.01	1.35	1.76	1.98	4.62	1.22	1.29	0.95	1.38
<b>Lu</b>	0.21	0.15	0.21	0.27	0.31	0.69	0.19	0.19	0.15	0.21
<b>Hf</b>	1.49	0.88	1.48	2.76	2.58	4.12	1.24	1.17	1.88	0.99
<b>Ta</b>	0.42	0.31	0.37	0.48	0.40	0.85	0.41	0.31	0.45	0.32
<b>W</b>	0.67	2.60	0.45	0.93	0.67	0.44	0.40	1.26	0.44	0.40
<b>Tl</b>	0.23	0.13	0.18	0.40	0.43	0.46	0.27	0.18	0.41	0.16
<b>Pb</b>	8.78	89.52	45.01	34.10	41.65	53.34	69.77	74.99	32.57	50.17
<b>Bi</b>	24.61	30.38	356.71	212.88	81.92	2084.14	118.93	153.39	170.85	23.96
<b>Th</b>	4.27	3.42	4.25	3.69	4.01	9.04	4.49	3.27	2.95	3.81
<b>U</b>	1.20	0.84	1.55	1.32	1.43	4.21	0.97	1.13	2.50	0.90

Таблица А.2 – Микроэлементный состав рудовмещающих туфов в г/т (по данным ICP-MS, методика СТО ТГУ 048-2012)

Element	173p-085	173p- 086	173p- 089	173p- 092	173p- 093	173p- 094
<b>Li</b>	56.899	25.132	34.651	42.720	31.536	53.389
<b>Be</b>	1.503	1.830	1.782	1.996	2.133	1.884
<b>B</b>	4.760	5.724	5.834	6.774	8.916	23.503
<b>Sc</b>	4.903	7.322	7.939	8.817	7.780	7.853
<b>Ti</b>	1205.928	1973.755	1729.392	1988.085	1979.859	1609.101
<b>V</b>	27.937	32.243	36.624	34.738	30.107	49.906
<b>Cr</b>	50.787	45.325	39.471	73.084	56.805	32.472
<b>Mn</b>	1151.585	520.062	669.192	648.259	583.979	1425.333
<b>Co</b>	4.321	5.052	4.023	6.025	3.443	5.086
<b>Ni</b>	5.609	2.667	28.787	157.461	11.064	6.830
<b>Cu</b>	10.296	8.735	34.117	12.012	14.694	5.611
<b>Zn</b>	506.226	174.035	214.886	239.881	149.986	288.584
<b>Ga</b>	59.207	51.269	45.905	40.014	42.426	29.192
<b>Rb</b>	32.334	108.830	94.795	95.259	133.658	74.854
<b>Sr</b>	75.611	60.111	57.852	70.505	58.571	60.775
<b>Y</b>	23.981	17.566	25.323	25.563	31.158	21.022
<b>Zr</b>	67.975	104.819	69.973	84.144	135.055	103.314
<b>Nb</b>	8.682	12.757	11.689	13.217	13.321	13.270
<b>Cs</b>	0.397	0.996	0.648	1.573	2.622	1.207
<b>Ba</b>	2680.581	2134.072	1865.543	1589.551	1666.459	1104.297
<b>Ba</b>	2716.934	2149.116	1877.621	1602.172	1676.800	1115.540
<b>La</b>	28.802	56.677	64.927	64.141	52.946	40.776
<b>Ce</b>	56.281	117.932	132.585	130.867	110.539	80.690
<b>Pr</b>	5.867	12.937	14.781	14.726	12.500	8.576
<b>Nd</b>	20.343	43.136	49.563	49.346	42.578	29.767
<b>Sm</b>	3.733	7.129	8.158	8.300	7.610	5.195
<b>Eu</b>	1.121	1.667	1.545	1.506	1.585	0.783
<b>Gd</b>	3.795	5.235	6.568	6.775	6.521	4.554
<b>Tb</b>	0.646	0.711	0.966	1.007	0.987	0.706
<b>Dy</b>	3.980	3.725	5.701	5.521	5.939	4.249
<b>Ho</b>	0.847	0.695	1.034	1.073	1.184	0.875
<b>Er</b>	2.494	2.146	3.004	3.046	3.475	2.600
<b>Tm</b>	0.384	0.334	0.446	0.460	0.546	0.422
<b>Yb</b>	2.483	2.326	2.869	3.008	3.489	2.827
<b>Lu</b>	0.380	0.388	0.441	0.459	0.543	0.457
<b>Hf</b>	2.283	3.391	2.488	3.032	4.327	3.486
<b>Ta</b>	0.620	0.827	0.818	0.956	0.981	1.059

Окончание таблицы А.2

<b>Pb</b>	16.434	16.456	5.228	6.499	54.034	40.850
<b>Th</b>	8.717	12.942	13.379	15.727	14.107	13.215
<b>U</b>	2.151	2.761	2.681	2.745	3.713	3.020

Таблица А 3 – Данные атомно-абсорбционного анализа содержания золота и серебра в окаторудных метасоматитах и рудах изученных месторождений

Шифр пробы	Содержание, г/т	
	Au	Ag
Окаторудные метасоматиты		
12M <sub>3</sub> -083	0.054	1.6
12M <sub>3</sub> -108	0.079	2.7
12M <sub>3</sub> -156	0.13	0.81
14M <sub>3</sub> -180	0.020	1.9
14M <sub>3</sub> -181	0.043	2.5
12M <sub>4</sub> -016	0.10	1.0
12M <sub>4</sub> -017	0.12	0.49
12M <sub>4</sub> -018	0.38	2.1
12M <sub>4</sub> -019	0.15	2.0
12M <sub>4</sub> -020	0.18	0.87
12M <sub>4</sub> -021	0.18	1.2
14M <sub>4</sub> -028	0.018	0.68
Руды		
11M <sub>2</sub> -066	3.9	100
11M <sub>2</sub> -091	0.78	97
13M <sub>2</sub> -123	7.8	442
13M <sub>2</sub> -130	0.93	253
13M <sub>2</sub> -130/1	64	503
11M <sub>3</sub> -049	0.27	115
12M <sub>3</sub> -092	0.091	57
12M <sub>3</sub> -108	0.079	27
12M <sub>3</sub> -109	0.37	262
12M <sub>3</sub> -113	0.11	141
12M <sub>3</sub> -128	0.044	11.5
12M <sub>3</sub> -133	0.049	29
12M <sub>3</sub> -138	0.14	60
12M <sub>3</sub> -150	0.12	30
12M <sub>3</sub> -158	0.13	44
12M <sub>3</sub> -159	0.19	59
13M <sub>3</sub> -164	0.13	10
13M <sub>3</sub> -165	0.18	124
14M <sub>3</sub> -170	30	103

Окончание таблицы А3

3p./1.1	42	357
3p./1.2	42	355
3p./1.3	39	337
3p./2.1	41	852
3p./2.2	41	800
3p./2.3	42	904
3p./3.1	3.3	242
3p./3.2	3.9	251
3p./3.3	3.6	258
3p./4.1	0.13	10
3p./4.2	0.28	10
3p./4.3	0.15	13

Таблица А4 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из кварца околорудных пород (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай). 234 соединения.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Кварц 14Стр-192				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.65	0.020			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	74-84-0	30	2.05	0.081			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	4.05	0.041			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2-Methylbutane	78-78-4	72	7.98	0.163			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2-Methylpentane	107-83-5	86	11.12	0.049			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.82	0.068			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2-Methylhexane	591-76-4	100	15.07	0.069			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3-Methylhexane	589-34-4	100	15.24	0.056			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.90	0.049			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2-Methylheptane	592-27-8	114	19.22	0.148			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.05	0.085			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3,3-Dimethylheptane	4032-86-4	128	22.05	0.071			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2,2,3,3-Tetramethylpentane	7154-79-2	128	22.37	0.214			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	4-Methyloctane	2216-34-4	128	23.03	0.199			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2-Methyloctane	3221-61-2	128	23.16	0.177			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3-Methyloctane	2216-33-3	128	23.26	0.367			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.96	0.145			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	4-Methylnonane	17301-94-9	142	26.69	0.129			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2-Methylnonane	871-83-0	142	26.83	0.065			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3-Methylnonane	5911-04-6	142	26.94	0.101			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.58	0.049			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.92	0.046			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.11	0.109			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	38.07	0.039			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	44.18	0.067			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	53.82	0.066			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-Hexadecane	544-76-3	226	69.33	0.055			
<i>Halogenated paraffins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.37	0.182			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	3.90	0.048			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.61	0.092			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.80	0.444			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.00	0.040			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.20	0.007			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.13	0.006			

## Продолжение таблицы А4

C5H10	2-Methyl-1-butene	563-46-2	70	8.19	0.030
C5H10	3-Methyl-1-butene	563-45-1	70	8.24	0.023
C5H8	Isoprene	78-79-5	68	8.33	0.007
C5H10	1-Pentene	109-67-1	70	8.41	0.088
C5H10	2-Methyl-2-butene	513-35-9	70	8.44	0.066
C5H10	2-Pentene	109-68-2	70	8.49	0.006
C6H12	4-Methyl-1-pentene	691-37-2	84	11.31	0.122
C6H12	1-Hexene	592-41-6	84	11.66	0.068
C7H14	3-Heptene	592-78-9	98	15.52	0.023
C7H14	1-Heptene	592-76-7	98	15.77	0.009
C8H16	1-Octene	111-66-0	112	19.30	0.121
C8H16	2-Octene	111-67-1	112	19.70	0.078
C9H18	7-Methyl-1-octene	13151-06-9	126	22.71	0.054
C9H18	6-Methyl-1-octene	13151-10-5	126	22.90	0.114
C9H18	4-Nonene	2198-23-4	126	23.66	0.083
C9H18	3-Nonene	20063-77-8	126	23.83	0.035
C10H20	cis-4-Decene	19398-88-0	140	27.33	0.039
C11H22	1-Undecene	821-95-4	154	30.69	0.032
C12H24	1-Dodecene	112-41-4	168	33.76	0.063
C13H26	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.69	0.035
C14H28	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.81	0.065
C15H30	1-Pentadecene	13360-61-7	210	53.11	0.026
C16H32	1-Hexadecene	629-73-2	224	68.54	0.054

## Cyclic hydrocarbons

## Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes

C5H10	1,1-Dimethyl-cyclopropane	1630-94-0	70	8.09	0.024
C5H10	trans-1,2-Dimethyl-cyclopropane	2402-06-4	70	8.31	0.027

## Arenes

C6H6	Benzene	71-43-2	78	12.17	0.219
C7H8	Toluene	108-88-3	92	16.67	0.242
C7H7F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.47	0.005
C8H10	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.75	0.041
C8H10	p-Xylene	106-42-3	106	21.03	0.113
C8H10	o-Xylene	95-47-6	106	21.43	0.029
C8H8	Styrene	100-42-5	104	21.63	0.010
C8H10	m-Xylene	108-38-3	106	21.65	0.031
C8H9F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	22.88	0.003
C9H12	Propylbenzene	103-65-1	120	24.63	0.033
C9H12	1-Ethyl-4-methylbenzene	622-96-8	120	24.81	0.017
C9H12	1-Ethyl-3-methylbenzene	620-14-4	120	25.10	0.016
C9H12	Mesitylene	108-67-8	120	25.60	0.034

## Продолжение таблицы А4

C9H12	1-Ethyl-2-methylbenzene	611-14-3	120	26.33	0.047
C10H14	m-Cymene	535-77-3	134	27.18	0.016
C10H14	p-Cymene	99-87-6	134	27.49	0.022
C10H14	o-Cymene	527-84-4	134	27.73	0.016
C10H14	Butylbenzene	104-51-8	134	28.43	0.034
C11H16	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.86	0.088
C8H9Cl	1-(Chloromethyl)-4-methylbenzene	104-82-5	140	31.16	0.003
C8H9Cl	1-(Chloromethyl)-3-methylbenzene	620-19-9	140	31.91	0.010
C8H9Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	32.11	0.005
C12H18	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.27	0.096
C11H15Cl	1-(Chloromethyl)-4-(1,1-dimethylethyl)-benzene	19692-45-6	182	38.22	0.009
C13H20	Heptylbenzene	1078-71-3	176	40.08	0.129
C14H22	Octylbenzene	2189-60-8	190	47.46	0.088
C15H24	Nonylbenzene	1081-77-2	204	59.37	0.131
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C10H8	Naphthalene	91-20-3	128	31.76	0.023
C11H10	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.50	0.011
C11H10	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.94	0.007
C12H12	2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	156	39.93	0.008
C12H12	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	40.58	0.010
C12H12	1,7-Dimethylnaphthalene	575-37-1	156	41.32	0.013
C12H12	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	42.22	0.009
C13H14	2-(1-Methylethyl)-naphthalene	2027-17-0	170	48.98	0.007
C13H14	1-(1-Methylethyl)-naphthalene	6158-45-8	170	50.82	0.007
C13H14	1,4,6-Trimethylnaphthalene	2131-42-2	170	51.62	0.008
<i>Oxygenated hydrocarbons</i>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	4.70	0.199
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.28	0.089
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.51	0.864
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.28	0.136
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	4-Ethyl-3-hexanol	19780-44-0	130	25.86	0.008
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	26.99	0.006

## Продолжение таблицы А4

C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.89	0.008
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	m-Cresol	108-39-4	108	29.21	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	35.02	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	Undecanol-3	6929-08-4	172	38.24	0.013
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4-Hexylresorcinol	136-77-6	194	119.62	0.011
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5-Hexylresorcinol	x	194	126.61	0.049
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	4-Heptylresorcinol	x	208	133.22	0.017
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.12	0.048
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.40	0.015
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.28	0.046
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	trans-4,5-Epoxy- <i>nonane</i>	56740-09-1	142	25.83	0.032
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	26.01	0.057
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	26.99	0.019
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	30.66	0.015
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	γ-Octalactone	104-50-7	142	34.12	0.067
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	γ-Nonalactone	104-61-0	156	38.48	0.035
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	45.18	0.052
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Hydrocoumarin	119-84-6	148	42.20	0.018
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.06	0.474
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	6.64	0.015
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	6.84	0.033
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.39	0.028
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.43	0.079
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.19	0.051
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.32	0.042
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.34	0.056
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.92	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.79	0.028
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.72	0.069
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.88	0.006
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.88	0.005
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.60	0.094
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.74	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.28	0.077
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.56	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.09	0.016
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	43.50	0.068
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	52.59	0.055
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	67.21	0.090
<i>Ketones</i>					

## Продолжение таблицы А4

C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.08	0.285
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.34	0.112
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.12	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.70	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.45	0.036
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.60	0.047
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	4-Octen-3-one	14129-48-7	126	26.13	0.065
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.45	0.047
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.96	0.062
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.22	0.044
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.14	3.275
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	29798-72-9	154	35.54	0.009
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	36.62	0.029
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	42.48	0.061
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	51.32	0.034
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	64.71	0.044
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	87.66	0.150
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.19	0.301
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	15.45	0.011
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2-Methylpropanoic acid	79-31-2	88	18.27	0.148
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	18.92	0.224
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	22.00	0.031
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.91	0.069
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.45	0.676
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.89	0.058
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.89	1.644
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.52	0.081
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.78	0.106
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	50.36	0.032
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	63.30	0.080
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	120.07	0.084
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.21	0.004
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.96	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.26	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	13.71	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	13.77	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,3-Dimethylfuran	(458499)	96	14.07	0.002

## Продолжение таблицы А4

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.45	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.79	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	22.03	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.88	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.46	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	32.86	0.007
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.34	0.005
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	2-Nonylfuran	x	194	41.62	0.006
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.62	0.607
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.90	0.077
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.58	0.114
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	1,1-Dimethylhydrazine	57-14-7	60	7.98	0.005
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.06	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	15.00	0.011
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	17.99	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.45	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.66	0.022
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	28.21	0.015
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrazine	13610-20-3	150	32.19	0.009
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Phthalimide	85-41-6	147	42.25	0.253
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.56	0.059
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.30	0.058
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.56	3.597
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.30	0.051
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.51	0.134
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	2-Mercaptoethanol	60-24-2	78	7.73	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.86	0.016
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.92	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.10	0.023
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.44	0.024
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.27	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.10	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.18	0.028
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.33	0.010
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	20.12	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2,5-Diethylthiophene	5069-23-8	140	20.27	0.004

## Окончание таблицы А4

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3,4-Diethylthiophene	35686-14-7	140	20.65	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,3-Dimethylthiophene	632-16-6	112	20.78	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-78-7	140	26.51	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	26.83	0.026
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	27.96	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	28.06	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.06	0.012
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.76	0.007
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	28.71	0.011
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.59	0.016
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	35.00	0.021
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.72	0.023
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.98	0.022
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	58.50	0.025
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> S	2-Decylthiophene	24769-39-9	224	77.07	0.036
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.75	7.945
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	3.06	69.218
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.63	0.015
Xe	Xenon	7440-63-3	132	28.81	0.004

Примечание (здесь и далее):

1CAS/(NIST) – уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Chemical Abstracts Service (<https://www.cas.org>) или NIST number (a unique number given to each spectrum in the NIST archive);

2MW – номинальная масса;

3RT – время удержания аналитической колонкой индивидуального компонента газовой смеси;

4A – нормализованная площадь, отношение площади компонента газовой смеси к сумме площадей всех компонентов в хроматограмме.

Таблица А 5 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из сфалерита первой рудной стадии (месторождение Змеиногорское, Рудный Алтай), 195 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Сфалерит 113м-069 Змеиногорское				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.63	0.008			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butane	106-97-8	58	5.95	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Isopentane	78-78-4	72	7.59	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentane	109-66-0	72	7.86	<0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.69	0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.74	0.009			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	19.85	0.021			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.76	0.016			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.41	0.061			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	33.82	0.011			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	37.74	0.016			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	44.08	0.006			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	52.89	0.026			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Octadecane	593-45-3	254	124.25	0.306			
<i>Olefins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.56	0.009			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.73	0.015			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.05	0.011			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.41	0.004			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-Pentene	109-67-1	70	7.88	0.006			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.34	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(E)-1,3-Pentadiene	2004-70-8	68	8.14	<0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-Pentadiene	504-60-9	68	8.21	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3-Methyl-1-pentene	760-20-3	84	11.01	0.002			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.31	0.018			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.34	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.02	0.015			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	19.18	0.038			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-Octene	111-66-0	112	19.58	0.032			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	19.83	0.020			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	23.45	0.008			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	30.72	0.014			
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	33.62	0.009			
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.20	0.026			
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1-Pentadecene	13360-61-7	210	52.17	0.045			
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	1-Hexadecene	629-73-2	224	65.48	0.032			

Продолжение таблицы А 5

Cyclic hydrocarbons					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C6H10	3-Methylcyclopentene	1120-62-3	82	11.72	0.002
C6H10	4-Methylcyclopentene	1759-81-5	82	12.37	0.007
<i>Arenes</i>					
C6H6	Benzene	71-43-2	78	12.04	0.046
C7H8	Toluene	108-88-3	92	16.47	0.021
C7H7F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.27	0.001
C8H10	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.53	0.005
C8H10	p-Xylene	106-42-3	106	20.82	0.135
C8H10	o-Xylene	95-47-6	106	21.07	0.012
C8H10	m-Xylene	108-38-3	106	21.45	0.012
C8H8	Styrene	100-42-5	104	21.88	0.001
C9H12	Propylbenzene	103-65-1	120	24.41	0.013
C9H12	(1-Methylethyl)-benzene	98-82-8	120	25.40	0.004
C10H14	p-Cymene	99-87-6	134	27.28	0.011
C10H14	o-Cymene	527-84-4	134	27.86	0.002
C10H14	m-Cymene	535-77-3	134	28.19	0.003
C10H14	Butylbenzene	104-51-8	134	28.19	0.017
C11H16	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.62	0.027
C12H18	Hexylbenzene	1077-16-3	162	34.97	0.034
C13H20	Heptylbenzene	1078-71-3	176	39.63	0.047
C14H22	Octylbenzene	2189-60-8	190	46.73	0.054
C15H24	Nonylbenzene	1081-77-2	204	58.13	0.048
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C10H8	Naphthalene	91-20-3	128	31.56	0.002
C12H12	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	40.13	0.001
C12H12	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	40.83	0.001
C13H14	1-Propylnaphthalene	2765-18-6	170	48.26	0.003
C13H14	1,4,5-Trimethylnaphthalene	2131-41-1	170	51.01	0.001
C13H14	1,4,6-Trimethylnaphthalene	2131-42-2	170	52.47	0.002
Oxygenated hydrocarbons					
<i>Alcohols</i>					
CH4O	Methyl Alcohol	67-56-1	32	3.50	0.179
C2H6O	Ethanol	64-17-5	46	6.13	0.066
C3H8O	1-Propanol	71-23-8	60	9.04	0.006
C4H10O	1-Butanol	71-36-3	74	12.27	0.084
C6H6O	Phenol	108-95-2	94	24.13	0.022
C7H8O	Benzenemethanol	100-51-6	108	26.84	0.002
C7H7FO	4-Fluorobenzyl alcohol	459-56-3	126	26.61	0.017
C7H7FO	3-Fluorobenzyl alcohol	456-47-3	126	27.66	0.006

## Продолжение таблицы А 5

C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	27.69	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> FO	2-Fluoro-4-methylphenol	452-81-3	126	28.33	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.89	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130	27.33	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	32.39	0.020
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	1-Nonanol	143-08-8	144	34.05	0.009
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	1-Decanol	112-30-1	158	37.40	0.009
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	13.91	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	19.80	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	$\delta$ -Valerolactone	542-28-9	100	25.53	0.024
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	$\epsilon$ -Caprolactone	502-44-3	114	29.21	0.012
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Heptalactone	105-21-5	128	30.23	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Octalactone	104-50-7	142	33.67	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Nonalactone	104-61-0	156	37.92	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	9-Decen-1-ol, acetate	50816-18-7	198	42.53	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid, pentyl ester	2049-96-9	192	51.19	0.295
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Dodecalactone	2305-05-7	198	66.16	0.034
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid, hexyl ester	6789-88-4	206	58.62	0.218
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid, hept-3-yl ester	(368767)	220	68.16	0.074
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	$\delta$ -Dodecalactone	713-95-1	198	69.62	0.016
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Diethyl Phthalate	84-66-2	222	76.42	2.395
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Phthalic acid, allyl ethyl ester	33672-94-5	234	115.49	1.829
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Tetradecalactone	2721-23-5	226	131.57	0.059
<i>Aldehydes</i>					
CH <sub>2</sub> O	Formaldehyde	50-00-0	30	4.55	0.216
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	4.95	0.130
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.04	0.020
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.24	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	9.99	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methyl-2-butenal	497-03-0	84	12.79	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.06	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.60	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.44	0.008
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.56	0.020
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.50	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.26	0.019
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.06	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.43	0.033

## Продолжение таблицы А 5

C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	29.96	0.025
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.22	0.039
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	36.97	0.017
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	51.24	0.034
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	87.83	0.051
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.18	0.018
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	9.68	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.08	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.11	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	13.81	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.04	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Cyclopenten-1-one	930-30-3	82	17.25	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.14	0.008
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.28	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.11	0.009
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.64	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	32.91	0.041
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	34.70	0.128
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	112-12-9	170	36.47	0.033
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	41.77	0.024
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	50.09	0.042
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	62.65	0.098
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	84.73	0.094
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.21	0.179
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	15.57	0.005
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	19.05	0.091
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	22.02	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	23.01	0.018
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.41	0.080
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.78	0.026
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.86	0.079
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.30	0.068
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.37	0.103
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyldecanoic acid	60308-82-9	186	44.80	0.251
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	49.66	0.027
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	62.08	0.146
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyldodecanoic acid	13490-36-3	214	72.32	0.047
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	n-Tridecanoic acid	638-53-9	214	83.46	0.034
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyltridecanoic acid	58054-74-3	228	100.97	0.112
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	114.14	0.373

Продолжение таблицы А 5

Heterocyclic compounds					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	12.97	0.002
<i>Dioxines &amp; furans</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Furan	110-00-9	68	6.39	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.88	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.13	<0.001
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.31	<0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.39	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.82	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.68	0.003
<i>Nitrogenated compounds</i>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.55	0.148
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.11	0.016
CHNO	Hydrogen isocyanate	75-13-8	43	6.28	0.137
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propanenitrile	107-12-0	55	8.84	<0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Pyrrole	109-97-7	67	13.91	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	14.54	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	14.57	0.069
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propanamide	631-66-3	87	16.55	0.018
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	1H-Pyrazole	288-13-1	68	21.90	0.042
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	27.74	0.011
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2,5-Pyrrolidinedione	123-56-8	99	28.16	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	2,6-Piperidinedione	1121-89-7	113	30.08	0.011
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	Hexanamide	628-02-4	115	30.18	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO	Enanthamide	628-62-6	129	33.52	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO	Octanamide	629-01-6	143	37.50	0.004
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO	Nonanamide	1120-07-6	157	43.51	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO	Decanamide	2319-29-1	171	52.96	0.010
<i>Sulfonated compounds</i>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.78	0.053
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.36	0.036
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.81	2.878
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.44	0.123
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.71	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.69	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	15.94	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.25	0.026
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.05	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3-Ethylthiophene	1795-01-3	112	20.45	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	23.98	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	27.84	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.28	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	2-(2-Methyl-1-propenyl)thiophene	59311-09-0	138	28.51	0.004

## Окончание таблицы А 5

C9H14S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.34	0.011
C9H14S	3-Pentylthiophene	102871-31-8	154	31.51	0.005
C10H16S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.72	0.010
C11H18S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.27	0.010
C12H20S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.23	0.011
C13H22S	3-Nonylthiophene	65016-63-9	210	57.32	0.009
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.77	7.326
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.80	79.461
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.55	0.004

Таблица А6 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из сфалерита второй рудной стадии (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай), 249 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Сфалерит 13Стр-165				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.66	0.006			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	4.05	0.006			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	12.14	0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	16.24	0.001			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Methyleneheptane	1632-16-2	112	19.73	0.201			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.40	0.001			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	24.29	0.032			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.88	0.024			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	31.25	0.006			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.43	0.059			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	38.64	0.054			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	2,6,10-Trimethyldodecane	3891-98-3	212	42.51	0.128			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	45.03	0.008			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	56.48	0.046			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	5-Propyltridecane	55045-11-9	226	59.12	0.359			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-Hexadecane	544-76-3	226	71.45	0.016			
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-Heptadecane	629-78-7	240	85.71	0.193			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	n-Octadecane	593-45-3	254	128.60	0.112			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	3.96	0.002			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.72	0.061			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.89	0.032			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.08	0.017			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.15	0.009			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.25	0.007			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-Pentene	109-67-1	70	8.33	0.003			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Isoprene	78-79-5	68	8.54	0.005			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(E)-2-Pentene	646-04-8	70	8.71	0.003			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.78	0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.86	0.003			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Hexene, 3-ethyl-	16789-51-8	112	19.54	0.065			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.87	0.098			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-4-Octene	7642-15-1	112	20.06	0.055			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	20.12	0.111			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	20.19	0.057			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.47	0.051			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	23.23	0.067			

## Продолжение таблицы А 6

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.78	0.010
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	31.00	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	34.19	0.014
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	38.27	0.031
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	44.62	0.006
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1-Pentadecene	13360-61-7	210	55.87	0.033
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Cyclohexene	110-83-8	82	12.84	0.002
<i>Arenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.55	0.258
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	17.05	0.075
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.83	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	21.15	0.033
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	21.40	0.457
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.54	0.068
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	22.01	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Xylene	108-38-3	106	21.77	0.027
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	p-Fluoroethylbenzene	459-47-2	124	21.44	0.006
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	21.94	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	22.27	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Propylbenzene	103-65-1	120	24.99	0.017
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Mesitylene	108-67-8	120	25.99	0.004
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120	26.73	0.015
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	m-Cymene	535-77-3	134	27.86	0.008
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	p-Cymene	99-87-6	134	28.02	0.007
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	o-Cymene	527-84-4	134	28.53	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Butylbenzene	104-51-8	134	28.77	0.060
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentylbenzene	538-68-1	148	32.27	0.172
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-methylbenzene	104-82-5	140	31.48	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-3-methylbenzene	620-19-9	140	31.61	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	32.22	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.71	0.091
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1-(3-Methylphenyl)4-methyl-3-pentene	51082-26-9	174	38.89	0.034
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-(1,1-dimethylethyl)-benzene	19692-45-6	182	38.93	0.084
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl	92-52-4	154	39.34	0.004
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	40.78	0.141
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	48.59	0.114
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	60.98	0.032

## Продолжение таблицы А 6

<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	32.21	0.004
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	36.06	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	36.53	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	156	41.39	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	42.18	0.008
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1,7-Dimethylnaphthalene	575-37-1	156	43.11	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	43.86	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1,2,3,4-Tetrahydro-1,6,8-trimethyl-naphthalene	30316-36-0	174	46.18	0.007
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	2-(1-Methylethyl)-naphthalene	2027-17-0	170	50.34	0.008
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1-(1-Methylethyl)-naphthalene	6158-45-8	170	53.34	0.005
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1,4,6-Trimethylnaphthalene	2131-42-2	170	55.03	0.026
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthrene	85-01-8	178	88.29	0.007
<i>Oxygenated hydrocarbons</i>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	4.76	0.132
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.40	0.123
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-Propanol	67-63-0	60	8.41	0.008
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	13.34	0.061
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.83	0.024
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	27.56	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	28.43	0.005
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	m-Cresol	108-39-4	108	29.23	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	35.19	0.025
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	Undecanol-3	6929-08-4	172	38.05	0.015
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylphenol	2409-55-4	164	40.92	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	2-(1,1-Dimethylethyl)-5-methylphenol	88-60-8	164	42.24	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClO	3-Chloromethyl-2,4,6-trimethylphenol	99187-90-3	184	73.63	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4-Pentylresorcinol	533-24-4	180	104.07	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	5-Pentylresorcinol	500-66-3	180	106.73	0.004
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Phenol, 3-(1,1-dimethylethyl)-4-methoxy-	88-32-4	180	111.28	0.010
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Phenol, 4-(pentyloxy)-	18979-53-8	180	113.32	0.006
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2-Hexylresorcinol	x	194	116.49	0.004

## Продолжение таблицы А 6

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4-Hexylresorcinol	136-77-6	194	119.30	0.035
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5-Hexylresorcinol	x	194	126.89	0.026
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	4-Heptylresorcinol	x	208	131.38	0.007
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.44	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.69	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	26.25	0.089
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	27.90	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	31.85	0.013
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	2,3-Dihydro-2-methyl-benzofuran	1746-11-8	134	38.69	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	45.69	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methoxy-2H-chromene	x	162	41.30	0.007
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Hydrocoumarin	119-84-6	148	42.25	0.078
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Methyl 3-methoxy-4-methylbenzoate	3556-83-0	180	45.51	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	Acetate 3-chloromethyl-2,4,6-trimethylphenol	855404-19-2	226	88.52	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	111.08	0.003
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.20	0.139
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.15	0.004
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.37	0.059
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.58	0.006
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.66	0.180
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.44	0.154
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.63	0.045
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.62	0.023
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	17.23	0.048
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	18.07	0.127
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.97	0.054
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	23.04	0.089
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	23.16	0.102
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.93	0.085
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.64	0.104
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.99	0.024
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.53	0.013
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.79	0.048
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.79	0.056
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	43.90	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	55.13	0.122
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	68.93	0.015

## Продолжение таблицы А 6

C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	n-Hexadecanal	629-80-1	240	117.03	0.064
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.49	0.078
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	10.17	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.53	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.57	0.062
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.36	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.95	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.70	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.84	0.037
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.68	0.007
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	30.21	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	1-(3-Methylphenyl)ethanone	585-74-0	134	32.03	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	1-(4-Methylphenyl)ethanone	122-00-9	134	32.21	0.023
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.61	0.007
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	29798-72-9	154	35.26	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.56	0.090
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	37.50	0.025
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	43.66	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	54.44	0.057
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	66.55	0.042
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	77.91	0.040
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.54	0.433
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	16.11	0.011
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	19.87	0.021
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	22.72	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	23.68	0.063
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	27.05	0.609
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	30.53	0.120
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	33.51	0.276
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	37.43	0.035
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	4-Methylnonanoic acid	45019-28-1	172	39.96	0.006
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	43.31	0.027
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	54.20	0.093
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	2,4,6-Trimethylmandelic acid	20797-56-2	194	58.47	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	2-Methylundecanoic acid	24323-25-9	200	64.09	0.010
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	66.58	0.057
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	3-Methoxycinnamic acid	6099-04-3	178	75.48	0.010

## Продолжение таблицы А 6

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyldodecanoic acid	2874-74-0	214	79.56	0.026
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyltridecanoic acid	x	228	91.82	0.020
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	112.27	0.272
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyltetradecanoic acid	x	242	123.10	0.346
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.53	0.004
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	10.29	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.56	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.10	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	14.15	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,3-Dimethylfuran	(458499)	96	14.44	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,4-Dimethylfuran	3710-43-8	96	14.55	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.86	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dimethylfuran	(458504)	96	15.29	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	18.14	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.94	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	26.25	0.058
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.25	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	33.10	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.82	0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.60	0.158
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.49	0.046
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.70	0.005
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.26	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.48	0.009
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	15.17	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	18.22	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.55	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	5-Methylpyrimidine	2036-41-1	94	22.19	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.88	0.006
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	29.77	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrazine	13610-20-3	150	32.61	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS	p-(Dimethylamino)-benzenethiol	4946-22-9	153	46.05	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	Atraton	1610-17-9	211	90.06	0.055
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	3.13	9.643
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.35	0.066

Продолжение таблицы А 6

O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.12	8.397
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.44	0.013
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.79	1.063
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	12.25	0.044
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	15.30	0.118
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.52	0.077
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.84	0.097
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.65	0.009
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.45	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.57	0.027
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.68	0.009
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	21.03	0.011
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2,5-Diethylthiophene	5069-23-8	140	21.18	0.007
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3,4-Diethylthiophene	35686-14-7	140	21.45	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,3-Dimethylthiophene	632-16-6	112	21.82	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-78-7	140	26.86	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	27.20	0.039
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	28.02	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	28.22	0.009
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2,5-Diethylthiophene	5069-23-8	140	28.32	0.007
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3,4-Diethylthiophene	35686-14-7	140	28.04	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.46	0.079
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.88	0.013
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	29.01	0.033
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	29.16	0.086
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.94	0.058
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	33.03	0.039
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	35.45	0.079
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3H-1,2-Dithiole-3-thione	x	134	38.61	0.012
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	2-Ethyl-thieno[2,3-b]thiophene	5912-01-6	168	39.60	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	40.38	0.062
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	48.03	0.155

## Окончание таблицы А 6

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2,5-bis(2-Methylpropyl)-thiophene	54845-33-9	196	56.92	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	60.22	0.011
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.88	16.030
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.97	54.275
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.56	0.002
Xe	Xenon	7440-63-3	132	29.18	0.005

Таблица А 7 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из галенита второй рудной стадии (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай), 239 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Галенит 13Стр-165				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.74	0.002			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	12.16	0.005			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	16.27	0.002			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Methyleneheptane	1632-16-2	112	19.77	0.016			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.42	0.001			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	24.31	0.010			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.93	0.009			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	31.26	0.005			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.45	0.005			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	38.64	0.010			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	2,6,10-Trimethyldodecane	3891-98-3	212	41.64	0.015			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	45.07	0.006			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	56.80	0.004			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-Hexadecane	544-76-3	226	71.60	0.008			
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	7-Methylhexadecane	26730-20-1	240	81.01	0.105			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	7-Methylheptadecane	20959-33-5	254	92.60	0.149			
<i>Halogenated paraffins</i>								
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> I	1-Iododecane	2050-77-3	268	49.48	0.181			
<i>Olefins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.75	0.006			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.95	0.005			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.05	0.002			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.17	0.004			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.29	0.002			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-Pentene	109-67-1	70	8.37	0.003			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.72	0.002			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.80	0.004			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.89	0.005			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Ethyl-3-hexene	16789-51-8	112	19.59	0.006			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.92	0.009			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-4-Octene	7642-15-1	112	20.05	0.008			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	20.14	0.012			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	20.24	0.005			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.44	0.007			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	24.03	0.002			
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.67	0.002			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	31.01	0.002			

## Продолжение таблицы А 7

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	34.17	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	38.36	0.005
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	44.64	0.003
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1-Pentadecene	13360-61-7	210	56.30	0.002
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Cyclohexene	110-83-8	82	12.92	0.001
<i>Arenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.59	0.372
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	17.09	0.101
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.86	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	21.17	0.059
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	21.45	0.148
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.55	0.052
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	22.06	0.057
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Xylene	108-38-3	106	21.83	0.023
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	p-Fluoroethylbenzene	459-47-2	124	21.50	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	21.99	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	22.33	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Propylbenzene	103-65-1	120	25.05	0.020
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Mesitylene	108-67-8	120	26.03	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120	26.77	0.006
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	m-Cymene	535-77-3	134	27.90	0.006
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	p-Cymene	99-87-6	134	28.10	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	o-Cymene	527-84-4	134	28.61	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Butylbenzene	104-51-8	134	28.82	0.078
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentylbenzene	538-68-1	148	32.26	0.058
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-methylbenzene	104-82-5	140	31.66	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-3-methylbenzene	620-19-9	140	32.28	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	32.52	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.77	0.030
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	644-08-6	168	39.02	0.145
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	643-58-3	168	39.43	0.039
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	643-93-6	168	39.74	0.061
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	40.83	0.036
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	48.70	0.070
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	61.11	0.024
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Decylbenzene	104-72-3	218	81.07	0.023
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	32.26	0.004

## Продолжение таблицы А 7

C11H10	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	36.13	0.002
C11H10	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	36.59	0.002
C12H12	2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	156	41.50	0.002
C12H12	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	42.32	0.006
C12H12	1,7-Dimethylnaphthalene	575-37-1	156	43.22	0.003
C12H12	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	43.92	0.003
C13H18	1,2,3,4-Tetrahydro-1,6,8-trimethyl-naphthalene	30316-36-0	174	46.29	0.010
C13H18	1,2,3,4-Tetrahydro-1,5,7-trimethyl-naphthalene	21693-55-0	174	47.28	0.002
C13H14	2-(1-Methylethyl)-naphthalene	2027-17-0	170	50.49	0.002
C13H14	1-(1-Methylethyl)-naphthalene	6158-45-8	170	53.38	0.002
C13H14	1,4,6-Trimethylnaphthalene	2131-42-2	170	55.23	0.022
C14H10	Phenanthrene	85-01-8	178	88.57	0.004

## Oxygenated hydrocarbons

## Alcohols

CH4O	Methanol	67-56-1	32	4.24	0.362
C2H6O	Ethanol	64-17-5	46	6.49	0.076
C4H10O	1-Butanol	71-36-3	74	13.38	0.001
C6H6O	Phenol	108-95-2	94	24.89	0.015
C7H16O	1-Heptanol	111-70-6	116	25.88	0.075
C6H14O2	2-Methyl-1,3-pentanediol	149-31-5	118	26.01	0.037
C7H8O	o-Cresol	95-48-7	108	28.51	0.005
C7H8O	p-Cresol	106-44-5	108	28.51	0.005
C7H8O	m-Cresol	108-39-4	108	29.29	0.001
C8H10O2	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	35.46	0.006
C11H24O	Undecanol-3	6929-08-4	172	38.54	0.003
C13H20O2	4-Heptylresorcinol	x	208	131.86	0.004

## Ethers and esters

C5H8O2	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.48	0.000
C5H8O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.73	0.002
C5H8O2	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	26.28	0.066
C6H10O2	γ-Hexalactone	695-06-7	114	27.30	0.003
C7H12O2	γ-Heptalactone	105-21-5	128	30.95	0.002
C10H10O2	3-Methoxy-2H-chromene	x	162	41.35	0.007
C9H8O2	Hydrocoumarin	119-84-6	148	42.39	0.005

## Продолжение таблицы А 7

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	45.82	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Acetate 2-tert-butyl-4-methylphenol	6950-09-0	206	48.94	0.012
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid 2-methylpentyl ester	59736-57-1	206	68.14	0.010
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Hexyl ester benzoic acid	6789-88-4	206	70.67	0.008
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Hept-2-yl ester benzoic acid	(368694)	220	76.16	0.027
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexyl ester benzoic acid	2412-73-9	204	83.37	0.045
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	2-Ethylhexyl ester benzoic acid	5444-75-7	234	91.24	0.050
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexylmethyl ester benzoic acid	(357799)	218	100.95	0.016
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	111.17	0.455
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.22	0.476
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.20	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.63	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.70	0.005
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.49	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.70	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.66	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	17.29	0.009
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	18.14	0.097
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	19.03	0.030
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	23.20	0.005
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	23.22	0.020
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Cyclopentanecarboxaldehyde	872-53-7	98	23.37	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	24.00	0.027
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.67	0.014
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	27.05	0.008
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	2,5-Furandicarboxaldehyde	823-82-5	124	27.49	0.143
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.59	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.85	0.009
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.89	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	44.02	0.005
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	55.14	0.008
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	69.02	0.006
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	83.56	0.032
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.51	0.001

## Продолжение таблицы А 7

C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	10.22	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.55	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.61	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.40	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.99	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.79	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.89	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.73	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	5-Nonanone	502-56-7	142	29.58	0.007
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	30.25	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	1-(3-Methylphenyl)ethanone	585-74-0	134	32.09	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	1-(4-Methylphenyl)ethanone	122-00-9	134	32.25	0.017
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.50	0.014
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	29798-72-9	154	35.94	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.63	0.096
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	37.62	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	43.22	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	53.54	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	66.76	0.006
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.54	0.635
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	16.13	0.008
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	19.74	0.020
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	22.67	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	23.70	0.013
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylpentanoic acid	105-43-1	116	25.12	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	27.14	0.027
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	30.47	0.011
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	33.50	0.236
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	37.28	0.021
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	43.10	0.024
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	52.24	0.103
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	65.83	0.041
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyldodecanoic acid	2874-74-0	214	78.25	0.043
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	n-Tridecanoic acid	638-53-9	214	90.20	0.012
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	110.48	1.035
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyltetradecanoic acid	x	242	123.36	0.550
<i>Heterocyclic compounds</i>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.56	0.001

Продолжение таблицы А 7

Furans					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	10.32	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.61	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.14	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	14.18	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.97	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.99	0.000
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	26.28	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.84	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	33.14	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.85	0.001
Nitrogenated compounds					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.69	0.128
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.57	0.031
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.74	0.026
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.31	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.51	0.006
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.26	0.060
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	15.23	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	18.27	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.59	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	5-Methylpyrimidine	2036-41-1	94	22.24	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.92	0.014
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	29.82	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrazine	13610-20-3	150	32.67	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS	2-Methylbenzothiazole	120-75-2	149	37.20	0.095
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS	p-(Dimethylamino)-benzenethiol	4946-22-9	153	46.12	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	Atraton	1610-17-9	211	90.30	0.038
Sulfonated compounds					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	3.13	10.922
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.63	0.226
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.86	15.097
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.45	0.468
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.82	2.082
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Dimethyl sulfide	75-18-3	62	11.06	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	12.29	0.013
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	15.35	0.132
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.55	0.014
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.87	0.047
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.70	0.007
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	21.08	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,5-Dimethylthiophene	638-02-8	112	21.24	0.002

Окончание таблицы А 7

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3,4-Dimethylthiophene	632-15-5	112	21.51	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.50	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.63	0.017
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.75	0.013
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-78-7	140	26.92	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	27.27	0.088
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	28.05	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	28.29	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2,5-Diethylthiophene	5069-23-8	140	28.37	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3,4-Diethylthiophene	35686-14-7	140	28.49	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.53	0.108
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.92	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	29.09	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	29.17	0.014
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	1-(2-Thienyl)-ethanone	88-15-3	126	31.58	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	32.00	0.034
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	33.07	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	35.49	0.018
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3H-1,2-Dithiole-3-thione	x	134	38.72	0.019
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	40.48	0.018
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	48.16	0.016
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2,5-bis(2-Methylpropyl)-thiophene	54845-33-9	196	57.12	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	60.35	0.008

## Inorganic compounds

## Oxides

CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.93	35.681
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	3.03	27.205

## Noble gases

Ar	Argon	7440-37-1	40	1.67	0.003
Xe	Xenon	7440-63-3	132	29.23	0.001

Таблица А8 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из кварца второй рудной стадии (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай), 221 соединение.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	14Стр-191 кварц молочный				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.68	0.014			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	74-84-0	30	2.03	0.007			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	3.75	0.001			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butane	106-97-8	58	5.98	<0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.77	<0.001			
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.29	0.039			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2-Methylhexane	591-76-4	100	14.29	<0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.89	0.004			
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	3-Chlorohexane	2346-81-8	120	16.37	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Methyleneheptane	1632-16-2	112	19.20	0.021			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.03	0.005			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3-Methyloctane	2216-33-3	128	22.68	0.023			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.95	0.006			
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	1,2,3-Trichloro-2-methylpropane	1871-58-5	160	24.31	0.002			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.56	0.003			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.91	0.003			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.04	0.003			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	38.00	0.003			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	46.06	0.059			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	53.71	0.007			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-Hexadecane	544-76-3	226	71.22	0.081			
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-Heptadecane	629-78-7	240	94.45	0.012			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	7-Methylheptadecane	20959-33-5	254	111.62	0.051			
<i>Olefins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.76	0.019			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.91	0.003			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.00	0.006			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.10	0.008			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.55	0.006			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-Pentyne	627-19-0	68	7.74	<0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.08	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-Pentadiene	504-60-9	68	8.29	0.002			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(Z)-2-Pentene	627-20-3	70	8.41	<0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,2-Pentadiene	591-95-7	68	8.46	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.44	<0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.50	0.001			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.35	0.080			

## Продолжение таблицы А 8

C8H16	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	19.50	0.037
C8H16	1-Octene	111-66-0	112	19.75	0.067
C8H16	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	19.87	0.014
C8H16	2-Octene	111-67-1	112	20.10	0.008
C9H18	2-Methyl-2-octene	16993-86-5	126	22.28	0.003
C9H18	1-Nonene	124-11-8	126	23.63	0.007
C10H20	1-Decene	872-05-9	140	27.29	0.002
C11H22	1-Undecene	821-95-4	154	30.67	0.003
C12H24	1-Dodecene	112-41-4	168	33.84	0.008
C12H24	(2E)-2-Dodecene	7206-13-5	168	33.92	0.003
C12H24	(2Z)-2-Dodecene	7206-26-0	168	34.19	0.002
C13H26	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.75	0.009
C14H28	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.81	0.022
C14H28	(2E)-2-Tetradecene	35953-54-9	196	44.58	0.007
C15H30	1-Pentadecene	13360-61-7	210	53.16	0.015
C16H32	1-Hexadecene	629-73-2	224	68.29	0.018
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C6H10	3-Methylcyclopentene	1120-62-3	82	11.82	0.001
C6H10	4-Methylcyclopentene	1759-81-5	82	12.51	0.001
C6H10	Cyclohexene	110-83-8	82	12.69	0.001
C7H12	3-Ethylcyclopentene	694-35-9	96	14.07	0.002
<i>Arenes</i>					
C6H6	Benzene	71-43-2	78	12.16	0.028
C7H8	Toluene	108-88-3	92	16.64	0.005
C7H7F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.45	0.001
C8H10	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.72	0.002
C8H10	p-Xylene	106-42-3	106	21.00	0.014
C8H10	o-Xylene	95-47-6	106	21.10	0.001
C8H8	Styrene	100-42-5	104	21.60	0.001
C8H10	m-Xylene	108-38-3	106	21.62	0.002
C8H9F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	20.43	<0.001
C8H9F	2-Fluoro-m-xylene	443-88-9	124	22.02	<0.001
C9H12	Propylbenzene	103-65-1	120	24.60	0.003
C9H12	1-Ethyl-4-methyl-benzene	622-96-8	120	25.56	0.002
C9H12	1-Ethyl-2-methyl-benzene	611-14-3	120	26.33	0.003
C10H14	p-Cymene	99-87-6	134	27.46	0.001
C10H14	o-Cymene	527-84-4	134	28.41	0.001
C10H14	m-Cymene	535-77-3	134	28.99	0.001
C8H9Cl	2-Ethylchlorobenzene	89-96-3	140	26.81	0.006
C10H14	Butylbenzene	104-51-8	134	28.39	0.005
C11H16	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.82	0.008

## Продолжение таблицы А 8

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.24	0.010
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	40.03	0.017
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	47.36	0.018
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	59.10	0.016
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	31.76	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.47	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.90	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1,1,6,7-Tetramethylindane	16204-58-3	174	38.23	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1,1,4,7-Tetramethylindan	1078-04-2	174	39.23	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	40.53	<0.001
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	41.30	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1-(1-Methylethyl)naphthalene	6158-45-8	170	48.91	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1-Propylnaphthalene	2765-18-6	170	51.64	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1,4,5-Trimethylnaphthalene	2131-41-1	170	53.11	0.001
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthrene	85-01-8	178	84.11	0.001
<i>Oxygenated hydrocarbons</i>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methyl Alcohol	67-56-1	32	4.58	0.022
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.21	0.018
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propen-1-ol	107-18-6	58	8.48	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-Propanol	71-23-8	60	8.74	0.006
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	74	11.59	0.071
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.44	0.286
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.26	0.009
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	25.81	<0.001
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Benzenemethanol	100-51-6	108	26.38	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	26.98	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130	27.74	0.075
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	m-Cresol	108-39-4	108	27.84	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	32.81	0.005
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.12	<0.001
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.25	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Hexalactone	695-06-7	114	26.96	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	$\delta$ -Hexalactone	823-22-3	114	29.53	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Heptalactone	105-21-5	128	30.64	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Nonalactone	104-61-0	156	38.42	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Decalactone	706-14-9	170	45.05	0.002

## Продолжение таблицы А 8

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	3-Methoxy-1,1'-biphenyl	2113-56-6	184	72.26	0.001
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	3-Methylphenyl ester 4-fluorobenzoic acid	(307445)	230	88.56	0.014
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	2-Methylphenyl ester 2-fluorobenzoic acid	(299045)	230	96.20	0.012
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClFO <sub>2</sub>	2-Chlorophenyl ester 4-fluorobenzoic acid	(299050)	250	97.75	0.011
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClFO <sub>2</sub>	2-Chlorophenyl ester 3-fluorobenzoic acid	(299057)	250	103.10	0.050
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClFO <sub>2</sub>	2-Fluorobenzoic acid, 2-chlorophenyl ester	x	250	110.26	0.037
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClFO <sub>2</sub>	4-Chlorophenyl ester 4-fluorobenzoic acid	(307446)	250	119.27	0.025
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Diisobutyl phthalate	84-69-5	278	129.79	0.055
<i>Aldehydes</i>					
CH <sub>2</sub> O	Formaldehyde	50-00-0	30	4.60	0.021
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.05	0.043
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.03	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.18	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylpropenal	78-85-3	70	9.34	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.41	0.008
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.18	0.014
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methyl-2-butenal	497-03-0	84	13.02	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.32	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.31	<0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methyl-2-butenal	1115-11-3	84	15.30	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	(E)-2-Pentenal	1576-87-0	84	15.94	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.90	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.75	0.010
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.68	0.010
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.86	0.015
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.86	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.58	0.024
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.36	0.035
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.73	0.009
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	2,5-Furandicarbaldehyde	823-82-5	124	27.14	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.26	0.012
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.52	0.010
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.39	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	43.20	0.009
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	52.36	0.011
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	67.16	0.014

## Продолжение таблицы А 8

C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	90.91	0.015
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.33	0.017
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	9.94	<0.001
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.33	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.09	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	100	17.15	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Cyclopenten-1-one	930-30-3	82	17.62	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.44	0.006
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.60	0.010
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	5-Methyl-2-heptanone	18217-12-4	128	25.60	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.41	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Acetophenone	98-86-2	120	27.61	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.94	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.21	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	36.15	0.034
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	112-12-9	170	36.90	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	42.40	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	51.04	0.007
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	64.83	0.018
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	86.89	0.026
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.11	0.039
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	15.42	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	19.02	0.017
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	21.90	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.90	0.007
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.36	0.025
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.79	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.89	0.021
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.34	0.020
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.52	0.013
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	49.96	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	62.83	0.013
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	117.67	0.027
<i>Heterocyclic compounds</i>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.21	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,2-Dioxane	5703-46-8	88	13.96	<0.001
<i>Dioxines &amp; furans</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Furan	110-00-9	68	6.99	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.96	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.23	<0.001

## Окончание таблицы А 8

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.62	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Ethyl-5-methylfuran	1703-52-2	110	21.48	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	22.00	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.86	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.44	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	32.76	<0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.67	0.180
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.55	0.005
CHNO	Hydrogen isocyanate	75-13-8	43	7.33	0.085
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propanenitrile	107-12-0	55	9.04	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Pyrrole	109-97-7	67	14.07	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	14.89	0.007
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.42	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propanamide	631-66-3	87	16.94	<0.001
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	Pentanenitrile	110-59-8	83	17.09	<0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	5-Methyl-1H-imidazole-4-methanol	29636-87-1	112	24.06	0.001
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.56	0.015
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.56	0.418
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	5.85	0.007
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.51	0.037
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Thiobismethane	75-18-3	62	7.51	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.84	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.89	0.015
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.09	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.42	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	23.80	<0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	3-Propylthiophene	1518-75-8	126	24.18	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.04	0.004
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.56	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.97	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.67	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.83	0.004
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	58.28	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> S	2-Decylthiophene	24769-39-9	224	76.72	0.004
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.77	22.489
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.80	74.466
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.62	0.002

Таблица А 9 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из кварца третьей рудной стадии (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай), 169 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Барит 13Стр-165				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.68	0.006			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	12.22	0.002			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	16.33	0.001			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Methyleneheptane	1632-16-2	112	19.82	0.006			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.47	0.001			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	24.38	0.003			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	28.02	0.002			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	31.30	0.001			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.55	0.003			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	39.10	0.001			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	2,6,10-Trimethyldodecane	3891-98-3	212	44.34	0.039			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	4.08	0.002			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.96	0.007			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.20	0.002			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-2-Butene	590-18-1	56	6.30	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-Pentene	109-67-1	70	8.32	0.000			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.72	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.81	0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.96	0.001			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3-Ethyl-3-hexene	16789-51-8	112	19.66	0.002			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.97	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-4-Octene	7642-15-1	112	20.13	0.003			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	20.21	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	20.33	0.003			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.65	0.003			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	24.06	0.003			
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.65	0.001			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	31.04	0.001			
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	34.28	0.002			
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	38.79	0.001			
<b>Cyclic hydrocarbons</b>								
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>								
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Cyclohexene	110-83-8	82	12.94	0.001			
<i>Arenes</i>								
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.63	0.005			
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	17.14	0.014			

## Продолжение таблицы А 9

C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.92	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	21.22	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	21.50	0.027
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.78	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	22.15	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	p-Fluoroethylbenzene	459-47-2	124	21.53	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	22.07	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	22.38	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	m-Cymene	535-77-3	134	27.97	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.99	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	644-08-6	168	39.12	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	643-58-3	168	39.65	0.000
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	643-93-6	168	39.79	0.000
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	41.89	0.006
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthrene	85-01-8	178	89.41	0.002
<b>Oxygenated hydrocarbons</b>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	4.40	0.511
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.46	0.190
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	13.42	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.96	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	2-(1,1-Dimethylethyl)-5-methylphenol	88-60-8	164	44.15	0.010
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	4-Heptylresorcinol	x	208	133.27	0.001
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.52	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.78	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.69	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	26.41	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	27.37	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	31.03	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methoxy-2H-chromene	x	162	41.53	0.000
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	46.13	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid 2-methylpentyl ester	59736-57-1	206	63.75	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Hexyl ester benzoic acid	6789-88-4	206	71.38	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Hept-2-yl ester benzoic acid	(368694)	220	78.97	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexyl ester benzoic acid	2412-73-9	204	86.65	0.004

## Продолжение таблицы А 9

C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	2-Ethylhexyl ester benzoic acid	5444-75-7	234	96.38	0.003
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexylmethyl ester benzoic acid	(357799)	218	105.25	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	106.13	0.055
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.18	0.040
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.47	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.68	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.73	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.52	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.73	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.69	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	17.35	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	18.20	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	19.08	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	23.28	0.005
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	23.31	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	24.06	0.009
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.81	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	27.12	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.66	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.92	0.004
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.72	0.002
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.55	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.58	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.65	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.56	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	17.04	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.76	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.95	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.80	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	30.31	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.58	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	29798-72-9	154	36.02	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	37.48	0.001
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	12.80	0.027
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	17.66	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	21.56	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	23.23	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	24.33	0.005

## Продолжение таблицы А 9

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	27.57	0.009
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	30.94	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	34.02	0.008
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	37.72	0.007
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	43.65	0.007
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	53.23	0.005
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2-Propyltridecanoic acid	25354-94-3	256	106.99	0.586
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.59	0.000
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	10.34	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.63	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.15	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	14.24	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	18.26	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	22.47	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	26.34	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.91	0.000
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	33.23	0.000
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.59	0.331
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.83	0.023
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.77	0.004
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.36	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.56	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.73	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	15.11	0.001
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	1-Propanol, 2-amino-	78-91-1	75	17.78	0.005
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	18.33	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.97	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	29.90	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	4-Acetylmorpholine	1696-20-4	129	32.41	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrazine	13610-20-3	150	32.72	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS	2-Methylbenzothiazole	120-75-2	149	37.45	0.000
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO	Phenylpropanamide	102-93-2	149	58.83	0.002
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	3.13	4.262
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.47	0.009
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.44	0.885
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.83	0.077
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Dimethyl sulfide	75-18-3	62	10.98	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	12.31	0.001

Окончание таблицы А 9

C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	15.38	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.59	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.94	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.76	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	21.12	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,5-Dimethylthiophene	638-02-8	112	21.28	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3,4-Dimethylthiophene	632-15-5	112	21.49	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.58	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.67	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.80	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	27.32	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	28.10	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	28.36	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2,5-Diethylthiophene	5069-23-8	140	28.35	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3,4-Diethylthiophene	35686-14-7	140	28.54	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.54	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	29.15	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	29.20	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	32.05	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	33.12	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	35.59	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3H-1,2-Dithiole-3-thione	x	134	38.90	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	40.58	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	48.40	0.002
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.93	19.844
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	3.07	72.743
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.61	0.011

Таблица А 10 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из кальцита третьей рудной стадии (месторождение Стрижковское, Рудный Алтай), 196 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	14Стр-191 Кальцит				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.58	0.004			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Isopentane	78-78-4	72	7.89	0.000			
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.29	0.002			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.89	0.008			
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	3-Chlorohexane	2346-81-8	120	16.39	0.002			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	20.03	0.010			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.95	0.013			
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	1,2,3-Trichloro-2-methylpropane	1871-58-5	160	24.33	0.001			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.56	0.007			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.91	0.006			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	34.04	0.007			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	38.04	0.005			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	44.00	0.008			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	53.72	0.008			
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	3-Methylpentadecane	2882-96-4	226	59.55	0.076			
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-Heptadecane	629-78-7	240	90.61	0.022			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	3-Methylheptadecane	6418-44-6	254	107.31	0.177			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	7-methylheptadecane	20959-33-5	254	125.89	0.058			
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Octadecane	593-45-3	254	129.37	0.055			
<i>Olefins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.78	0.025			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	6.00	0.015			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Butene	107-01-7	56	6.10	0.014			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-Pentene	109-67-1	70	8.09	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.44	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(E)-1,3-Pentadiene	2004-70-8	68	8.24	0.002			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-Pentadiene	504-60-9	68	8.31	0.003			
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(Z)-1,3-Pentadiene	1574-41-0	68	8.41	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3-Methyl-1-pentene	760-20-3	84	10.71	0.002			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.46	0.001			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.50	0.002			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Methyl-1-heptene	15870-10-7	112	19.22	0.006			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-4-Octene	14850-23-8	112	19.37	0.021			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(E)-3-Octene	14919-01-8	112	19.52	0.005			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-Octene	111-66-0	112	19.75	0.033			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(Z)-3-Octene	14850-22-7	112	19.88	0.063			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.10	0.009			

## Продолжение таблицы А 10

C9H18	7-Methyl-1-octene	13151-06-9	126	22.70	0.003
C9H18	1-Nonene	124-11-8	126	23.65	0.007
C10H20	1-Decene	872-05-9	140	27.29	0.003
C11H22	1-Undecene	821-95-4	154	30.68	0.003
C12H24	1-Dodecene	112-41-4	168	33.82	0.006
C12H24	(2E)-2-Dodecene	7206-13-5	168	33.92	0.004
C13H26	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.84	0.003
C14H28	(E)-3-Tetradecene	41446-68-8	196	43.43	0.012
C14H28	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.80	0.024
C14H28	(2E)-2-Tetradecene	35953-54-9	196	44.56	0.009
C15H30	1-Pentadecene	13360-61-7	210	53.26	0.019
C16H32	2-Methyl-1-pentadecene	29833-69-0	224	67.24	0.017
C16H32	1-Hexadecene	629-73-2	224	68.21	0.024
C17H34	1-Heptadecene	6765-39-5	238	87.43	0.031
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C6H10	3-Methylcyclopentene	1120-62-3	82	11.84	0.002
C6H10	4-Methylcyclopentene	1759-81-5	82	12.51	0.001
C6H10	Cyclohexene	110-83-8	82	12.72	0.001
C7H12	Methylenecyclohexane	1192-37-6	96	16.69	0.000
C8H14	1,2-Dimethylcyclohexene	1674-10-8	110	20.92	0.002
<i>Arenes</i>					
C6H6	Benzene	71-43-2	78	12.16	0.050
C7H8	Toluene	108-88-3	92	16.65	0.009
C8H10	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.73	0.006
C8H10	p-Xylene	106-42-3	106	21.02	0.019
C8H10	o-Xylene	95-47-6	106	21.18	0.001
C8H10	m-Xylene	108-38-3	106	21.42	0.001
C8H8	Styrene	100-42-5	104	21.62	0.001
C9H12	Propylbenzene	103-65-1	120	24.61	0.007
C9H12	(1-Methylethyl)benzene	98-82-8	120	25.26	0.003
C9H12	1-Ethyl-4-methylbenzene	622-96-8	120	26.35	0.003
C10H14	o-Cymene	527-84-4	134	27.48	0.004
C8H9Cl	2-Ethylchlorobenzene	89-96-3	140	28.69	0.001
C10H14	Butylbenzene	104-51-8	134	28.41	0.011
C11H16	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.84	0.014
C12H18	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.24	0.013
C13H20	Heptylbenzene	1078-71-3	176	40.02	0.021
C14H22	Octylbenzene	2189-60-8	190	47.38	0.021
C15H24	Nonylbenzene	1081-77-2	204	58.95	0.028
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					

## Продолжение таблицы А 10

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	31.77	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.47	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.92	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1,1,6,7-Tetramethylindane	16204-58-3	174	38.07	0.004
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	1,1,4,7-Tetramethylindan	1078-04-2	174	39.32	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2,7-Dimethylnaphthalene	582-16-1	156	40.52	0.000
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	156	41.20	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	1-(1-Methylethyl)naphthalene	6158-45-8	170	49.03	0.001
<b>Oxygenated hydrocarbons</b>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methyl Alcohol	67-56-1	32	4.68	0.029
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.26	0.023
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Isopropyl Alcohol	67-63-0	60	7.79	0.001
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-Propanol	71-23-8	60	8.78	0.011
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2-Butanol	78-92-2	74	11.64	0.018
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.49	0.048
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.28	0.007
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.00	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	27.89	0.001
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.12	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.27	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	$\delta$ -Valerolactone	542-28-9	100	26.00	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Hexalactone	695-06-7	114	26.96	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	$\gamma$ -Nonalactone	104-61-0	156	38.44	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> FO <sub>2</sub>	2-Fluorobenzoic acid, butyl ester	(372953)	196	51.71	0.030
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	E-2-Hexenyl benzoate	76841-70-8	204	58.57	0.019
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid, hept-2-yl ester	368694	220	68.24	0.008
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Diethyl Phthalate	84-66-2	222	77.79	0.099
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Phthalic acid, allyl ethyl ester	33672-94-5	234	118.92	0.234
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	5.06	0.039
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.05	0.001
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.20	0.008
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylpropenal	78-85-3	70	9.36	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.43	0.009
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.18	0.009

## Продолжение таблицы А 10

C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methyl-2-butenal	497-03-0	84	13.06	0.006
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.32	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.32	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.92	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	3-Methylpentanal	15877-57-3	100	17.57	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.79	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.72	0.007
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.87	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.88	0.005
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.58	0.011
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.38	0.040
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.73	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	2,5-Furandicarbaldehyde	823-82-5	124	27.14	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.26	0.006
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.54	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.74	0.004
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	52.59	0.013
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	85.63	0.026
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.36	0.010
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.33	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.12	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	100	17.19	0.011
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Cyclopenten-1-one	930-30-3	82	17.65	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.45	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.60	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.43	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.94	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.19	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.15	0.013
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	112-12-9	170	36.89	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	42.40	0.005
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	51.07	0.007
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	11.29	0.017
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	19.03	0.012
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	21.98	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.97	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.46	0.017
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.91	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.99	0.010

## Продолжение таблицы А 10

C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.47	0.008
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.80	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	63.51	0.011
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	n-Tridecanoic acid	638-53-9	214	83.78	0.342
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	119.47	0.020
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.22	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,2-Dioxane	5703-46-8	88	13.96	0.000
<i>Dioxines &amp; furans</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Furan	110-00-9	68	7.00	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.98	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.24	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	13.72	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.46	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Ethyl-5-methylfuran	1703-52-2	110	21.12	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	22.02	0.000
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.88	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.44	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	2-Nonylfuran	68532-53-6	194	41.53	0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.53	0.188
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.56	0.005
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propanenitrile	107-12-0	55	9.06	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Pyrrole	109-97-7	67	14.09	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	14.89	0.004
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.39	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propanamide	631-66-3	87	16.94	0.000
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	1H-Pyrazole	288-13-1	68	22.20	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	5-Methyl-1H-imidazole-4-methanol	29636-87-1	112	24.06	0.000
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.55	0.006
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.23	0.001
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.58	0.093
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.51	0.020
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Thiobismethane	75-18-3	62	7.53	0.051
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.86	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.89	0.008
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.09	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.42	0.005
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.25	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.18	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-tert-Butylthiophene	1689-78-7	140	26.81	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	28.04	0.003

## Окончание таблицы А 10

C9H14S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.56	0.004
C10H16S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.97	0.003
C11H18S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.68	0.003
C12H20S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.89	0.003
C13H22S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	58.33	0.012
C14H24S	2-Decylthiophene	24769-39-9	224	76.70	0.003
<b>Phosphorus-containing compounds</b>					
C6H14FO2P	n-Pentyl methylphosphonofluoride	13454-59-6	168	28.19	0.001
C6H15O4P	Triethyl phosphate	78-40-0	182	28.46	0.001
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.80	32.910
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.98	64.293
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.53	0.003

Таблица А 11 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из теннантита наложенной рудной стадии (месторождение Зареченское, Рудный Алтай), 240 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Теннантит 143р-076				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.60	7.389			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	74-84-0	30	2.28	1.720			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	3.80	0.081			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butane	106-97-8	58	5.90	0.307			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2-Methylbutane	78-78-4	72	7.91	0.027			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	86	8.06	0.002			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentane	109-66-0	72	8.34	0.014			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2-Methylpentane	107-83-5	86	11.26	0.032			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.74	0.005			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2-Methylhexane	591-76-4	100	14.95	0.007			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3-Methylhexane	589-34-4	100	15.14	0.008			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.80	0.008			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2-Methylheptane	592-27-8	114	19.07	0.005			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	3-Methylheptane	589-81-1	114	19.18	0.006			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	19.92	0.005			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.80	0.008			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.41	0.003			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.74	0.005			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	33.87	0.003			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	37.75	0.004			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	43.63	0.005			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	52.31	0.015			
<i>Halogenated paraffins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.29	0.001			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	3.61	0.001			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.51	0.006			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.68	0.003			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.03	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(E)-2-Pentene	646-04-8	70	8.29	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.76	0.000			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.34	0.012			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.40	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.35	0.002			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	23.10	0.004			
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.16	0.005			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	30.57	0.004			

## Продолжение таблицы А 11

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	33.69	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.52	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.21	0.007
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1-Pentadecene	13360-61-7	210	51.74	0.010
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Arenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.14	0.025
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	16.60	0.010
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.37	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.65	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	20.92	0.018
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.03	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	21.53	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Xylene	108-38-3	106	21.50	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	p-Fluoroethylbenzene	459-47-2	124	21.10	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	21.62	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	21.98	0.000
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Propylbenzene	103-65-1	120	24.50	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Mesitylene	108-67-8	120	25.48	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120	26.24	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	p-Cymene	99-87-6	134	27.38	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	120	27.54	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Butylbenzene	104-51-8	134	28.28	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.72	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	31.81	0.000
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.09	0.017
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-(1,1-dimethylethyl)-benzene	19692-45-6	182	38.05	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl	92-52-4	154	38.38	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	39.75	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	46.93	0.016
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	58.30	0.011
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	31.67	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.34	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.89	0.001
<b>Oxygenated hydrocarbons</b>					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	4.61	0.019
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.21	0.021
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-Propanol	67-63-0	60	7.76	0.014
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	74	12.32	0.027
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.62	0.005

## Продолжение таблицы А 11

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.25	0.007
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	26.94	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.79	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-Phenoxyethanol	122-99-6	138	32.84	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4-Hexylresorcinol	136-77-6	194	122.21	0.005
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.06	0.007
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.35	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.23	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyl-2(5H)-furanone	22122-36-7	98	23.00	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	25.96	0.006
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	26.93	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	30.57	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	γ-Octalactone	104-50-7	142	34.01	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	γ-Nonalactone	104-61-0	156	38.23	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Butyl benzoate	136-60-7	178	41.98	0.009
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Benzoate 3-methyl-1-butanol	94-46-2	192	44.40	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	44.71	0.002
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4-Methylpent-2-yl ester benzoic acid	(367942)	206	49.04	0.012
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Benzoic acid 2-methylpentyl ester	59736-57-1	206	56.29	0.043
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2,4-Dimethylpent-3-yl ester benzoic acid	(368263)	220	63.50	0.039
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexyl ester benzoic acid	2412-73-9	204	72.71	0.018
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Mono(1-methylethyl)ester 1,2-benzenedicarboxylic acid	35118-50-4	208	82.58	0.224
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	2-(Propoxycarbonyl)benzoic acid	(373631)	208	101.35	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	122.31	0.355
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	4.98	0.065
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.04	0.002
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.28	0.010
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.33	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.41	0.006
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.16	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methylbutanal	96-17-3	86	13.29	0.007
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.27	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.90	0.001

## Продолжение таблицы А 11

C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.75	0.007
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.65	0.012
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.78	0.013
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.83	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.53	0.016
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.28	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.59	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.12	0.011
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.37	0.013
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.14	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	42.86	0.011
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	50.47	0.010
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	65.86	0.009
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.33	0.034
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	9.94	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.33	0.019
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.06	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.67	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1-Hydroxy-2-pentanone	64502-89-2	102	16.77	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.37	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methylcyclopentanone	1120-72-5	98	21.75	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3-Methyl-2,5-furandione	616-02-4	112	22.35	0.010
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.50	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.29	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.81	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.06	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	29798-72-9	154	35.34	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.07	0.079
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	36.69	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	42.08	0.012
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	48.89	0.010
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Hydroxy-1-phenyl-1-propanone	5650-41-9	150	50.79	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	63.86	0.012
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	85.15	0.033
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	10.94	0.615
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	15.02	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	18.68	0.031

## Продолжение таблицы А 11

C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	21.72	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.63	0.009
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.16	0.118
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.58	0.053
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.69	0.099
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.05	0.222
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.00	0.212
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyldecanoic acid	60308-82-9	186	46.28	0.081
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	48.89	0.024
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	2-Methylundecanoic acid	24323-25-9	200	60.90	0.043
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	64.06	0.023
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyldodecanoic acid	2874-74-0	214	74.24	0.188
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	Tridecanoic acid	638-53-9	214	81.45	0.039
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyltridecanoic acid	x	228	102.43	0.064
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	112.50	0.157
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.19	0.000
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.96	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.23	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	13.74	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,4-Dimethylfuran	3710-43-8	96	13.81	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,3-Dimethylfuran	(458499)	96	14.02	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.42	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.57	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dimethylfuran	(458504)	96	14.85	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.64	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.93	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.76	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.31	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	32.64	0.000
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.09	0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.53	0.125
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.55	0.019
CHNO	Hydrogen isocyanate	75-13-8	43	5.20	0.034
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.53	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.06	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.11	0.006
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	14.99	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.30	0.007

## Продолжение таблицы А 11

C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propionamide	x	87	16.90	0.015
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	17.92	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.40	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	3-Methylpyridine	108-99-6	93	20.05	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4-Methylpyridine	108-89-4	93	20.20	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	5-Methylpyrimidine	2036-41-1	94	21.48	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	Butanamide	541-35-5	87	23.06	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.51	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	Pantanamide	626-97-1	101	25.83	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	28.16	0.048
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	2-Methylpiperazine	109-07-9	100	28.36	0.048
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	Hexanamide	628-02-4	115	30.57	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrazine	13610-20-3	150	32.12	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO	Enanthamide	628-62-6	129	33.89	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO	Octanamide	629-01-6	143	37.99	0.002
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.61	0.034
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.08	0.001
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	4.95	0.208
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.23	0.015
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.46	0.019
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Thiobismethane	75-18-3	62	7.48	0.274
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S	(Methylthio)-ethane	624-89-5	76	10.54	0.092
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.84	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	Diethyl sulfide	352-93-2	90	14.19	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	1-(Methylthio)-propane	3877-15-4	90	14.55	0.003
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.85	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.05	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.39	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> OS	4-Methylthiane, S-oxide	(215656)	132	19.57	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.58	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3-Ethylthiophene	1795-01-3	112	20.72	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	20.18	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,5-Dimethylthiophene	638-02-8	112	20.55	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3,4-Dimethylthiophene	632-15-5	112	20.70	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,3-Dimethylthiophene	632-16-6	112	21.37	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.03	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.10	0.002

Окончание таблицы А 11

2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.30	0.002	
2-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-78-7	140	26.73	0.001	
(1'-propenyl)thiophene	x	124	27.11	0.005	
3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	27.13	0.000	
2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	27.71	0.000	
2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	27.94	0.001	
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	27.94	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.38	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	28.63	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	28.63	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.44	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	32.52	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.82	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.42	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	44.86	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	57.35	0.008
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.78	8.525
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.81	73.202
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.52	0.003
Xe	Xenon	7440-63-3	132	28.73	0.001
<i>Other</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Hg	Dimethylmercury	593-74-8	232	3.55	3.024
Hg	Mercury	7439-97-6	202	5.05	1.058

Таблица А 12 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из борнита наложенной рудной стадии (месторождение Зареченское, Рудный Алтай), 232 соединения.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Борнит 14М3р-076 борнит				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.65	2.982			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	74-84-0	30	2.28	0.919			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	3.70	0.001			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butane	106-97-8	58	5.86	0.006			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2-Methylbutane	78-78-4	72	7.88	0.002			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	86	7.98	0.017			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentane	109-66-0	72	8.31	0.007			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.74	0.003			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.80	0.007			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	19.92	0.007			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.80	0.006			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.41	0.005			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.74	0.004			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	33.84	0.005			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	37.75	0.003			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	43.55	0.005			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	52.97	0.007			
<i>Halogenated paraffins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.24	0.001			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	3.58	0.000			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.46	0.004			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.63	0.004			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.11	0.004			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(E)-2-Pentene	646-04-8	70	8.23	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.36	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.36	0.000			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.40	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-Octene	111-66-0	112	19.57	0.003			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.40	0.002			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	23.50	0.002			
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.14	0.001			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	30.54	0.002			
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	33.66	0.005			
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.47	0.004			
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.20	0.003			
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1-Pentadecene	13360-61-7	210	52.27	0.008			

Продолжение таблицы А 12

Cyclic hydrocarbons					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	3,3-Dimethylcyclobutene	16327-38-1	82	12.46	0.001
<i>Arenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.12	0.026
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	16.59	0.014
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.38	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.65	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	20.93	0.016
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.05	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	21.53	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Xylene	108-38-3	106	21.47	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	21.72	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	21.95	0.000
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Propylbenzene	103-65-1	120	24.50	0.004
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Mesitylene	108-67-8	120	25.51	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120	26.24	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	p-Cymene	99-87-6	134	27.36	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	120	27.54	0.004
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Butylbenzene	104-51-8	134	28.29	0.007
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.71	0.006
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	31.81	0.000
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.07	0.014
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-(1,1-dimethylethyl)-benzene	19692-45-6	182	38.05	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl	92-52-4	154	38.37	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	39.73	0.020
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	46.86	0.024
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	58.22	0.024
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	31.67	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.37	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.84	0.001
Oxygenated hydrocarbons					
<i>Alcohols</i>					
CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	4.55	0.017
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.20	0.011
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-Propanol	67-63-0	60	7.74	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-Propanol	71-23-8	60	8.76	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.56	0.008
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.25	0.011
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	26.96	0.001

## Продолжение таблицы А 12

C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130	27.69	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.79	0.004
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.06	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.37	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.27	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyl-2(5H)-furanone	22122-36-7	98	23.01	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	25.98	0.006
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	26.93	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	30.57	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	γ-Octalactone	104-50-7	142	33.99	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	γ-Nonalactone	104-61-0	156	38.23	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	44.66	0.003
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Pentyl ester benzoic acid	2049-96-9	192	49.09	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	γ-Undecalactone	104-67-6	184	54.59	0.005
C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> FO <sub>2</sub>	Hex-4-yn-3-yl ester 3-fluorobenzoic acid	(292603)	220	56.77	0.011
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	γ-Dodecalactone	2305-05-7	198	71.07	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	2-Methylphenyl ester 4-fluorobenzoic acid	(299053)	230	73.34	0.009
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	2-Methylphenyl ester 3-fluorobenzoic acid	299056	230	80.22	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Monoethyl ester phthalic acid	2306-33-4	194	82.93	0.105
C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> FO <sub>3</sub>	4-Methoxy-2-methylbutyl ester 3-fluorobenzoic acid	(355665)	240	88.88	0.002
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Octyl ester benzoic acid	94-50-8	234	111.87	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	123.71	0.079
<i>Aldehydes</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	4.93	0.129
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.13	0.001
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.24	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.39	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.16	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methyl-2-butenal	1115-11-3	84	12.99	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-Methylbutanal	590-86-3	86	13.29	0.011
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.27	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.90	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.75	0.005
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.63	0.012
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.78	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.83	0.001

Продолжение таблицы А 12

C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.53	0.015
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.26	0.006
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.61	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.13	0.009
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.37	0.012
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.15	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	42.78	0.007
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	51.67	0.010
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	65.91	0.014
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	88.88	0.019
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.29	0.051
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	9.93	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.31	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.06	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.67	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1-Hydroxy-2-pentanone	64502-89-2	102	16.77	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.37	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methylcyclopentanone	1120-72-5	98	21.78	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3-Methyl-2,5-furandione	616-02-4	112	22.35	0.010
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.50	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.29	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.83	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.06	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.10	0.032
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	36.69	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	41.92	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	50.47	0.009
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	63.86	0.034
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	85.63	0.021
<i>Carboxylic acids</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	10.96	0.633
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	15.04	0.003
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	18.68	0.036
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	21.70	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.63	0.012
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.18	0.032
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.59	0.008
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.67	0.025
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.05	0.018
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	40.98	0.025

## Продолжение таблицы А 12

C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	48.91	0.006
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	61.18	0.033
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyldodecanoic acid	2874-74-0	214	73.67	0.140
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	n-Tridecanoic acid	638-53-9	214	81.58	0.020
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	112.44	0.114
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.19	0.000
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.94	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.08	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	13.76	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,4-Dimethylfuran	3710-43-8	96	13.99	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,3-Dimethylfuran	(458499)	96	14.14	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	13.67	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.42	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dimethylfuran	(458504)	96	14.85	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.70	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.92	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.76	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.36	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	32.66	0.000
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.10	0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					
N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.55	0.316
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.53	0.038
CHNO	Hydrogen isocyanate	75-13-8	43	5.33	0.055
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.51	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.04	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.07	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	15.00	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.39	0.020
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propionamide	x	87	16.92	0.008
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	17.94	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.42	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	3-Methylpyridine	108-99-6	93	20.05	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4-Methylpyridine	108-89-4	93	20.23	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	1,3-Butanediamine	590-88-5	88	21.90	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	Butanamide	541-35-5	87	23.06	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.71	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	Pantanamide	626-97-1	101	25.81	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	28.19	0.069
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	Hexanamide	628-02-4	115	29.91	0.001

## Продолжение таблицы А 12

C7H15NO	Enanthamide	628-62-6	129	33.90	0.001
C8H17NO	Octanamide	629-01-6	143	38.00	0.002
C10H12FNO	3-Fluoro-N-methyl-N-ethyl-benzamide	(421364)	181	41.85	0.005
C9H19NO	Nonanamide	1120-07-6	157	44.11	0.003
C13H18FNO	4-Fluoro-N-(2-butyl)-N-ethyl-benzamide	(463950)	223	63.96	0.012
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.61	0.025
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.08	0.001
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	5.18	0.121
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.18	0.015
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.44	0.015
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Thiobismethane	75-18-3	62	7.46	0.162
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S	(Methylthio)-ethane	624-89-5	76	10.54	0.078
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.84	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	Diethyl sulfide	352-93-2	90	14.19	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	1-(Methylthio)-propane	3877-15-4	90	14.55	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.84	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.05	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.39	0.002
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.57	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3-Ethylthiophene	1795-01-3	112	20.73	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	20.17	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,5-Dimethylthiophene	638-02-8	112	20.57	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3,4-Dimethylthiophene	632-15-5	112	20.73	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,3-Dimethylthiophene	632-16-6	112	21.37	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.05	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.10	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.30	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	26.71	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> S	(1'-propenyl)thiophene	x	124	27.13	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	27.51	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	27.94	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	27.94	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.41	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	28.64	0.002

## Окончание таблицы А 12

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	28.59	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.44	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	32.51	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.80	0.002
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.38	0.002
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.36	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	57.53	0.006
<b>Silverorganic compounds</b>					
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> AgO <sub>2</sub>	Silver benzoate	532-31-0	229	32.19	0.018
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.78	13.890
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.81	75.331
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.53	0.002
Xe	Xenon	7440-63-3	132	28.71	0.001
<i>Other</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Hg	Dimethylmercury	593-74-8	232	3.90	3.302
Hg	Mercury	7439-97-6	202	5.00	0.307

Таблица А 13 – Результаты ГХ-МС анализа летучих, выделенных ударно-механическим разрушением из халькопирита II генерации наложенной рудной стадии (месторождение Зареченское, Рудный Алтай), 245 соединений.

Formula	Name	<sup>1</sup> CAS/(NIST)	<sup>2</sup> MW	Халькопирит 143р-076 халькопирит II				
				<sup>3</sup> RT, min	<sup>4</sup> A, %			
<b>Aliphatic hydrocarbons</b>								
<i>Paraffins</i>								
CH <sub>4</sub>	Methane	74-82-8	16	1.63	4.113			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	74-84-0	30	2.32	1.009			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-Propane	74-98-6	44	3.71	0.001			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butane	106-97-8	58	5.81	0.012			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2-Methylbutane	78-78-4	72	7.86	0.012			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	86	7.98	0.001			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentane	109-66-0	72	8.31	0.003			
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	110-54-3	86	11.76	0.000			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	142-82-5	100	15.84	0.005			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	111-65-9	114	19.97	0.004			
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	111-84-2	128	23.88	0.007			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	124-18-5	142	27.48	0.003			
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	1120-21-4	156	30.82	0.004			
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	112-40-3	170	33.94	0.004			
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	629-50-5	184	37.89	0.006			
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	629-59-4	198	43.85	0.005			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	629-62-9	212	52.64	0.013			
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-Heptadecane	629-78-7	240	94.35	0.050			
<i>Halogenated paraffins</i>								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chlorobutane	109-69-3	92	12.27	0.002			
<i>Olefins</i>								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-Propene	115-07-1	42	3.56	0.000			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-Butene	106-98-9	56	5.41	0.003			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-Methyl-1-propene	115-11-7	56	5.58	0.005			
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(E)-2-Butene	624-64-6	56	6.00	0.003			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(E)-2-Pentene	646-04-8	70	8.24	0.002			
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-Pentene	109-68-2	70	8.34	0.001			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1-Hexene	592-41-6	84	11.39	0.000			
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-Heptene	592-76-7	98	15.45	0.004			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-Octene	111-66-0	112	19.62	0.002			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2-Octene	111-67-1	112	20.40	0.002			
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1-Nonene	124-11-8	126	23.56	0.004			
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1-Decene	872-05-9	140	27.19	0.001			
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1-Undecene	821-95-4	154	30.61	0.003			
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1-Dodecene	112-41-4	168	33.74	0.003			
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	1-Tridecene	2437-56-1	182	37.59	0.006			
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1-Tetradecene	1120-36-1	196	43.45	0.004			

## Продолжение таблицы А 13

C15H30	1-Pentadecene	13360-61-7	210	51.99	0.010
<b>Cyclic hydrocarbons</b>					
<i>Cycloalkanes (naphthenes) and cycloalkenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	3,3-Dimethylcyclobutene	16327-38-1	82	12.47	0.003
<i>Arenes</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	78	12.14	0.023
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	108-88-3	92	16.62	0.013
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F	(Fluoromethyl)benzene	350-50-5	110	20.40	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	100-41-4	106	20.68	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-Xylene	106-42-3	106	20.97	0.028
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xylene	95-47-6	106	21.17	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	100-42-5	104	21.57	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Xylene	108-38-3	106	21.40	0.004
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	p-Fluoroethylbenzene	459-47-2	124	21.12	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	3-Fluoro-o-xylene	443-82-3	124	21.63	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F	5-Fluoro-m-xylene	461-97-2	124	21.85	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Propylbenzene	103-65-1	120	24.56	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Mesitylene	108-67-8	120	25.53	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120	26.30	0.005
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	p-Cymene	99-87-6	134	27.41	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	120	27.59	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Butylbenzene	104-51-8	134	28.34	0.006
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentylbenzene	538-68-1	148	31.77	0.007
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene	552-45-4	140	31.86	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	2-Chloro-1,3-dimethylbenzene	6781-98-2	140	32.07	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	2-Chloro-1,4-dimethylbenzene	95-72-7	140	32.17	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Chloro-2,4-dimethylbenzene	95-66-9	140	32.32	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Hexylbenzene	1077-16-3	162	35.15	0.012
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl	1-(Chloromethyl)-4-(1,1-dimethylethyl)benzene	19692-45-6	182	38.13	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl	92-52-4	154	38.45	0.001
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Heptylbenzene	1078-71-3	176	39.88	0.013
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	Octylbenzene	2189-60-8	190	47.14	0.013
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Nonylbenzene	1081-77-2	204	58.62	0.016
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>					
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	91-20-3	128	31.71	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	35.45	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	35.87	0.001
<b>Oxygenated hydrocarbons</b>					
<i>Alcohols</i>					

## Продолжение таблицы А 13

CH <sub>4</sub> O	Methanol	67-56-1	32	5.13	0.008
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	64-17-5	46	6.18	0.023
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-Propanol	67-63-0	60	7.73	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-Propanol	71-23-8	60	8.74	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	74	12.29	0.034
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	71-36-3	74	12.47	0.011
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	108-95-2	94	24.25	0.012
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-Cresol	95-48-7	108	26.98	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130	27.74	0.023
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	106-44-5	108	27.83	0.002
<i>Ethers and esters</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Methyl methacrylate	80-62-6	100	14.07	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dihydro-2H-pyran	110-87-2	84	16.37	0.004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Butyrolactone	96-48-0	86	20.25	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyl-2(5H)-furanone	22122-36-7	98	23.05	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	δ-Valeryllactone	542-28-9	100	26.00	0.010
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	γ-Hexalactone	695-06-7	114	26.96	0.004
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	γ-Heptalactone	105-21-5	128	30.61	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	γ-Octalactone	104-50-7	142	34.05	0.002
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	γ-Nonalactone	104-61-0	156	38.35	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	γ-Decalactone	706-14-9	170	44.85	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Acetate 2-tert-butyl-6-methyl-phenol	125829-28-9	206	50.11	0.015
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	γ-Undecalactone	104-67-6	184	53.27	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	γ-Dodecalactone	2305-05-7	198	71.39	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Cyclohexyl ester benzoic acid	2412-73-9	204	71.71	0.005
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	2-Methylphenyl ester 4-fluorobenzoic acid	(299053)	230	74.10	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Mono(1-methylethyl)ester 1,2-benzenedicarboxylic acid	35118-50-4	208	78.23	0.004
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> FO <sub>2</sub>	2-Methylphenyl ester 3-fluorobenzoic acid	(299056)	230	79.42	0.009
C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> FO <sub>3</sub>	4-Methoxy-2-methylbutyl ester 3-fluorobenzoic acid	(355665)	240	86.58	0.019
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	2-Ethylhexyl ester benzoic acid	5444-75-7	234	93.67	0.015
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Heptyl ester benzoic acid	7155-12-6	220	102.90	0.008
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Octyl ester benzoic acid	94-50-8	234	111.82	0.012
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Dipropyl phthalate	131-16-8	250	113.09	0.208
<i>Aldehydes</i>					

## Продолжение таблицы А 13

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	75-07-0	44	4.86	0.135
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-Propenal	107-02-8	56	7.13	0.001
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	n-Propanal	123-38-6	58	7.23	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	70	9.31	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Methylpropanal	78-84-2	72	9.39	0.008
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	n-Butanal	123-72-8	72	10.16	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methylbutanal	96-17-3	86	13.31	0.013
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	n-Pentanal	110-62-3	86	14.29	0.005
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2-Furaldehyde	98-01-1	96	16.92	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3-Furaldehyde	498-60-2	96	17.77	0.010
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	n-Hexanal	66-25-1	100	18.67	0.011
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	n-Heptanal	111-71-7	114	22.83	0.006
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	110	22.86	0.003
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldehyde	100-52-7	106	23.60	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Ethylhexanal	123-05-7	128	25.31	0.007
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	n-Octanal	124-13-0	128	26.68	0.005
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	n-Nonanal	124-19-6	142	30.19	0.009
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	n-Decanal	112-31-2	156	33.44	0.011
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	n-Undecanal	112-44-7	170	37.29	0.008
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	n-Dodecanal	112-54-9	184	43.03	0.006
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	n-Tridecanal	10486-19-8	198	51.46	0.006
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	n-Tetradecanal	124-25-4	212	66.39	0.011
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	n-Pentadecanal	2765-11-9	226	89.74	0.020
<i>Ketones</i>					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	67-64-1	58	7.28	0.045
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-Butenone	78-94-4	70	9.93	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-Butanedione	431-03-8	86	10.26	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-Butanone	78-93-3	72	10.33	0.010
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-Pentanone	107-87-9	86	14.07	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	120-92-3	84	16.69	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1-Hydroxy-2-pentanone	64502-89-2	102	16.79	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-Hexanone	591-78-6	100	18.42	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-Methylcyclopentanone	1120-72-5	98	21.75	0.009
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3-Methyl-2,5-furandione	616-02-4	112	22.36	0.012
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Heptanone	110-43-0	114	22.55	0.006
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2-Octanone	111-13-7	128	26.34	0.004
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2-Nonanone	821-55-6	142	29.88	0.003
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2-Decanone	693-54-9	156	33.14	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	148	35.17	0.042
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2-Undecanone	53452-70-3	170	36.79	0.007
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	2-Dodecanone	6175-49-1	184	42.20	0.003

## Продолжение таблицы А 13

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	7-Tridecanone	462-18-0	198	47.94	0.041
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	2-Tridecanone	593-08-8	198	50.84	0.012
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	2-Tetradecanone	2345-27-9	212	64.41	0.010
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	2-Pentadecanone	2345-28-0	226	86.28	0.035
<i>Carboxylic acids</i>					
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formic acid	64-18-6	46	10.11	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acetic acid	64-19-7	60	10.87	1.439
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	n-Propanoic acid	79-09-4	74	14.99	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	n-Butanoic acid	107-92-6	88	18.68	0.053
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-Methylbutanoic acid	503-74-2	102	21.77	0.004
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	n-Pentanoic acid	109-52-4	102	22.66	0.020
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	n-Hexanoic acid	142-62-1	116	26.20	0.210
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-Heptanoic acid	111-14-8	130	29.63	0.144
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	n-Octanoic acid	124-07-2	144	32.72	0.309
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	n-Nonanoic acid	112-05-0	158	36.12	0.245
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	n-Decanoic acid	334-48-5	172	41.15	0.380
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	n-Undecanoic acid	112-37-8	186	49.26	0.026
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	n-Dodecanoic acid	143-07-7	200	61.40	0.909
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2-Methyldodecanoic acid	2874-74-0	214	75.17	0.008
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyldodecanoic acid	x	214	77.45	0.060
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	Tridecanoic acid	638-53-9	214	82.43	0.021
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	3-Methyltridecanoic acid	x	228	109.86	0.012
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	n-Tetradecanoic acid	544-63-8	228	112.62	0.297
<b>Heterocyclic compounds</b>					
<i>Dioxanes</i>					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	123-91-1	88	13.19	0.000
<i>Furans</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-Methylfuran	534-22-5	82	9.93	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3-Methylfuran	930-27-8	82	10.21	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	96	13.76	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,4-Dimethylfuran	3710-43-8	96	13.74	0.003
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,3-Dimethylfuran	(458499)	96	14.04	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2-Vinylfuran	1487-18-9	94	14.44	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2-Ethylfuran	3208-16-0	96	14.60	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3,4-Dimethylfuran	(458504)	96	14.85	0.000
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	2-Propylfuran	4229-91-8	110	17.64	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2-Butylfuran	4466-24-4	124	21.97	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2-Pentylfuran	3777-69-3	138	25.81	0.002
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-Hexylfuran	3777-70-6	152	29.39	0.001
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	2-Heptylfuran	3777-71-7	166	32.69	0.001
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	2-Octylfuran	4179-38-8	180	36.19	0.001
<b>Nitrogenated compounds</b>					

## Продолжение таблицы А 13

N <sub>2</sub>	Nitrogen	7727-37-9	28	1.57	0.367
H <sub>3</sub> N	Ammonia	7664-41-7	17	2.78	0.064
CHNO	Hydrogen isocyanate	75-13-8	43	5.40	0.040
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitrile	75-05-8	41	6.49	0.008
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	Propargylamine	2450-71-7	55	9.03	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	1H-Pyrrole	109-97-7	67	14.09	0.007
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	110-86-1	79	14.99	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	Acetamide	60-35-5	59	15.29	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2-Oxo-propionamide	x	87	16.92	0.016
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Dimethyl-1H-pyrrole	600-28-2	95	17.94	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-Methylpyridine	109-06-8	93	18.40	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	3-Methylpyridine	108-99-6	93	20.07	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4-Methylpyridine	108-89-4	93	20.27	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	5-Methylpyrimidine	2036-41-1	94	21.48	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	1,3-Butanediamine	590-88-5	88	21.95	0.005
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	Butanamide	541-35-5	87	23.10	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	1-Methyl-3-piperidinol	3554-74-3	115	25.60	0.003
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	Pentanamide	626-97-1	101	25.85	0.005
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Succinimide	123-56-8	99	28.18	0.007
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	2-Methylpiperazine	109-07-9	100	28.36	0.015
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	Hexanamide	628-02-4	115	30.61	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO	Enanthamide	628-62-6	129	33.94	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO	Octanamide	629-01-6	143	38.12	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO	Nonanamide	1120-07-6	157	44.31	0.003
<b>Sulfonated compounds</b>					
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide	7783-06-4	34	2.65	0.040
COS	Carbonyl sulfide	463-58-1	60	3.10	0.002
O <sub>2</sub> S	Sulfur dioxide	7446-09-5	64	5.13	0.792
CH <sub>4</sub> S	Methanethiol	74-93-1	48	5.11	0.033
CS <sub>2</sub>	Carbon disulfide	75-15-0	76	7.41	0.019
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Thiobismethane	75-18-3	62	7.43	0.162
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S	(Methylthio)-ethane	624-89-5	76	10.54	0.026
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophene	110-02-1	84	11.84	0.001
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	Diethyl sulfide	352-93-2	90	14.21	0.002
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	1-(Methylthio)-propane	3877-15-4	90	14.55	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Dimethyl disulfide	624-92-0	94	14.85	0.001
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	2-Methylthiophene	554-14-3	98	16.07	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	3-Methylthiophene	616-44-4	98	16.40	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2-Ethylthiophene	872-55-9	112	20.60	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3-Ethylthiophene	1795-01-3	112	20.75	0.001
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,4-Dimethylthiophene	638-00-6	112	20.20	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,5-Dimethylthiophene	638-02-8	112	20.60	0.003

## Окончание таблицы А 13

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	3,4-Dimethylthiophene	632-15-5	112	20.75	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	2,3-Dimethylthiophene	632-16-6	112	21.38	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	3-Thiophenecarboxaldehyde	498-62-4	112	24.06	0.001
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	2-Propylthiophene	1551-27-5	126	24.15	0.002
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	2-Thiophenecarboxaldehyde	98-03-3	112	24.31	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> S	(1'-propenyl)thiophene	x	124	27.14	0.005
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-(1,1-Dimethylethyl)-thiophene	1689-79-8	140	26.78	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-5-propyl-thiophene	33933-73-2	140	27.79	0.000
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Methyl-4-propyl-thiophene	x	140	27.96	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	2-Butylthiophene	1455-20-5	140	27.99	0.003
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> S	3-Butylthiophene	34722-01-5	140	28.44	0.004
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	13679-70-4	126	28.63	0.002
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S	(1'-Butenyl)thiophene	x	138	28.66	0.001
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	2-Pentylthiophene	4861-58-9	154	31.51	0.003
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S	4-Ethyl-3-isopropenylthiophene	x	152	32.57	0.001
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S	2-Hexylthiophene	18794-77-9	168	34.92	0.003
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> S	2-Heptylthiophene	18794-78-0	182	39.55	0.004
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	2-Octylthiophene	880-36-4	196	46.66	0.003
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> S	2-Nonylthiophene	57754-07-1	210	57.73	0.003
<b>Silver organic compounds</b>					
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> AgO <sub>2</sub>	Silver acetate	563-63-3	166	9.99	0.002
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> AgO <sub>2</sub>	Silver benzoate	532-31-0	229	32.19	0.059
<b>Inorganic compounds</b>					
<i>Oxides</i>					
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	124-38-9	44	1.80	11.140
H <sub>2</sub> O	Water	7732-18-5	18	2.81	72.617
<i>Noble gases</i>					
Ar	Argon	7440-37-1	40	1.55	0.004
Xe	Xenon	7440-63-3	132	28.76	0.001
<i>Other</i>					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Hg	Dimethylmercury	593-74-8	232	4.25	2.099
Hg	Mercury	7439-97-6	202	5.05	1.740