

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ РУД Мо-W КАЛГУТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2020 г. А. А. Боровиков^а, *, Л. В. Гущина^а, **, В. А. Говердовский^б, ***, В. О. Гимон^а, ****

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бООО “Металлы Алтай”

Республика Алтай, пр-т Коммунистический 99, Горно-Алтайск, 649002 Россия

*e-mail: borovik@igm.nsc.ru

**e-mail: gushchina@igm.nsc.ru

***e-mail: vgover1954@yandex.ru

****e-mail: gimon@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.04.2018 г.

После доработки 01.10.2018 г.

Принята к публикации 02.10.2018 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса образования Мо-W руд месторождения Калгутинское (Горный Алтай). В основу моделирования положены физико-химические параметры формирования руд Мо-W, установленные по результатам изучения флюидных включений. Кварц-вольфрамитовые жилы месторождения формировались при участии гомогенных карбонатно-хлоридных восстановленных флюидов, металлоносность которых определялась повышенными концентрациями W и Sb. Пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация формировалась при участии гетерофазных сульфатно-карбонатно-хлоридных окисленных флюидов, обогащенных Cu, Mo, W, Bi и S. Продуктивное комплексное грейзеново-жильное Мо-W(Be) оруденение Калгутинского месторождения было сформировано в результате наложения молибденит-халькопиритовой минерализации на минеральные ассоциации более ранних кварц-вольфрамитовых жил. Моделирование процессов рудообразования проведено в рамках сценариев изобарического охлаждения и взаимодействия “раствор-порода” для окисленного и восстановленного модельных растворов, соответствующих по составу природным рудообразующим флюидам Калгутинского месторождения. Результаты термодинамического моделирования позволяют заключить, что наиболее вероятной моделью образования грейзеновых Мо-W руд является модель взаимодействия “раствор-порода” для кислого окисленного раствора, обогащенного Cu, Mo, Bi, W и S. В ходе взаимодействия происходит инверсия Eh-pH параметров окисленного рудообразующего флюида, изменение его металлоносности, солевого и газового состава. Образование халькопирит-молибденитовой минерализации происходит при остывании высокотемпературных (>400°C) кислых окисленных металлоносных флюидов еще до инверсии Eh-pH параметров рудообразующего флюида. Вольфрамитовые руды способны отлагаться из той же порции рудообразующего флюида после инверсии его Eh-pH параметров и понижении температуры. Комплексное Мо-W оруденение Калгутинского месторождения могло быть образовано в результате не менее чем двух гидротермальных ритмов, характеризующихся близкими физико-химическими параметрами рудообразующих флюидов и восходящим характером их потоков. При этом уровень образования руд каждого последующего гидротермального ритма перемещался вверх по вертикали. Это приводило к телескопированию высокотемпературной халькопирит-молибденитовой минерализации более ранним вольфрамитовым оруденением. Полученные данные показывают важность вероятного перемещения зоны рудоотложения по вертикали в ходе стадийного процесса рудообразования для появления тех или иных последовательностей образования минеральных парагенезисов, наблюдаемых на рудных месторождениях.

Ключевые слова: Мо-W грейзеновые месторождения, рудообразующие флюиды, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0016752520010021

ВВЕДЕНИЕ

Эндогенная рудная зональность редкометалльных месторождений в немалой степени определя-

ется поведением рудных компонентов в рудообразующем флюиде при эволюции физико-химических параметров, а также особенностями развития

стадийного процесса образования рудных парагенезисов, что связано с импульсным поступлением рудообразующих флюидов в зону рудоотложения. Примером этому может служить Mo-W месторождение Клаймакс (Калифорния), которое образовано тремя рудными телами, характеризующихся зональным распространением Mo и W оруденения, при этом каждое рудное тело было образовано в ходе конкретного гидротермального ритма, связанного с определенным магматическим событием (Wallance et al., 1968). Эндогенная зональность каждого отдельного рудного тела месторождения Клаймакс определяется постоянным расположением молибденитовой минерализации ниже уровня образования вольфрамитового оруденения. Сходство минералогического состава и эндогенной зональности рудных тел указывает на близость физико-химических параметров рудообразующих флюидов гидротермальных ритмов. Каждое последующее по времени образования рудное тело месторождения Клаймакс является меньшим по размерам и располагается ближе к кровле интрузива, чем предыдущее, что обеспечивает систематическое наложение вольфрамитовой минерализации последующего ритма на предшествующее молибденитовое оруденение и свидетельствует о затухающей гидротермальной активности. Такая эндогенная рудная зональность и наблюдаемая последовательность отложения рудных парагенезисов устанавливается на большинстве грейзеновых Mo-W месторождениях и Sn-W месторождениях, где проявлена молибденитовая минерализация (Коростылёв и др., 1994; Родионов, 2005; Гоневчук и др., 2006; Wallance et al., 1968; Soloviev et al., 2017 и др.). Данные исследования флюидных включений в минералах руд Cu-Mo порфировых месторождений, а также Mo-W и Sn-W грейзеновых редкометалльных с “обычными” последовательностью и зональностью (молибденит → вольфрамит) не указывают на радикальные изменения редокс-потенциала рудообразующих флюидов (Risk et al., 2008; Landtwing et al., 2009; Родионов и др., 2007; Gonevchuk et al., 2010; Стельмаченок, 1995; Ходанович, 1995; 1984; Risk et al., 2008; Landtwing et al., 2009). Главными факторами образования руд на таких месторождениях являются снижение температуры и давления, изменение агрегатного состояния и концентрации рудообразующих флюидов.

Калгутинское Mo-W грейзеновое месторождение характеризуется, необычными для большинства Mo-W месторождений обратным порядком эндогенной зональности руд и последовательности кристаллизации Mo и W минеральных парагенезисов (Иванова, 1988; Иванова и др., 2006; Поцелуев и др., 2008; Боровиков и др., 2016). Продуктивное комплексное грейзеново-жильное Mo-W оруденение Калгутинского месторождения (жила № 87) было сформировано в результате

наложения молибденит-халькопиритовой минерализации на минеральные ассоциации более ранних кварц-вольфрамитовых жил. Аналогичной последовательности рудообразования характеризуются Чигагуйское Mo-W месторождение (Горный Алтай) и Улан-Ульское Mo-W (Y) месторождение (СЗ Монголия), а также W-Mo-Sn месторождение Керрис (Португалия) (Кужельная, Дергачев, 1990; Graupner et al., 1999; Moura et al., 2014).

По данным исследования флюидных включений руды Калгутинского месторождения формировались при участии гидротермальных флюидов радикально отличающихся по значению редокс-потенциала, металлоносности, солевому и газовому составу (Боровиков и др., 2016). Кварц-вольфрамитовые жилы месторождения образовались при температуре 140–190°C, при участии гомогенных карбонатно-хлоридных восстановленных флюидов, которые имели W-Sb геохимическую специализацию. В состав гомогенных рудообразующих флюидов входили растворенные газы CO₂, N₂ и CH₄. Пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация формировалась при участии гетерофазных сульфатно-карбонатно-хлоридных окисленных флюидов, которые имели температуру 530–420°C, газообразная фаза этих флюидов содержала CO₂, N₂ и H₂S. Геохимическая специализация окисленных флюидов определялась Cu, Mo, W, Bi и S.

Участие в образовании Калгутинского месторождения гетерофазных металлоносных окисленных флюидов хлоридно-карбонатно-сульфатного состава и гомогенных восстановленных карбонатно-хлоридных флюидов предполагает два возможных сценария образования его Mo-W оруденения – совмещение разноформационного оруденения (Cu-Mo порфирового и W грейзенового) или образование Mo-W минерализации в ходе пульсационного поступления в зону рудообразования гидротермальных металлоносных флюидов близких по природе генерации и физико-химическим параметрам, как это установлено для Mo-W месторождения Клаймакс. Первое предполагает совмещение и последовательное функционирование принципиально разных по природе и редокс-потенциалу магматических источников генерации металлоносных флюидов, которое трудно объяснить в рамках развития одной рудно-магматической системы в течение сравнительно короткого временного интервала образования руд Калгутинского месторождения. Кроме того, при изучении флюидных включений в кварце халькопирит-молибденитового парагенезиса Калгутинского месторождения не были обнаружены свидетельства флюидных включений так называемого “порфирового стиля” – одновременно захваченные высококонцентрированные многофазные с галитом, сильвином и гематитом и умеренной концентра-

ции двухфазные флюидные включения, типичные для Cu-Мо порфировых месторождений. Поэтому халькопирит-молибденитовую минерализацию Калгутинского месторождения невозможно уверенно отнести к порфировой рудной формации. Это послужило поводом выбрать в качестве рабочей гипотезы, объясняющей образование Мо-W руд Калгутинского месторождения, “стиль” образования месторождения Клаймакс, зональные Мо-W рудные тела которого формировались в ходе индивидуальных циклов гидротермальной активности при участии рудообразующих флюидов близких по физико-химическим параметрам.

С помощью термодинамического моделирования, проведенного на основании результатов изучения флюидных включений в кварце рудных жил Калгутинского месторождения сделана попытка в первом приближении, определить основные тенденций трендов Eh и pH модельных растворов, соответствующих по составу рудообразующим флюидам, оценить изменение их металлоносности, а также рассмотреть возможность реализации в природных условиях определенных последовательностей кристаллизации рудных минеральных парагенезисов, характерных для грейзеновых Мо-W месторождений при трансформации физико-химических параметров рудообразующих флюидов в ходе процесса рудообразования при снижении *P-T* параметров или при взаимодействии между рудообразующими флюидами и вмещающими породами.

Прежде чем перейти к изложению основного содержания статьи, сделаем пояснения по использованию в ней терминов “рудообразующий флюид” и “модельный раствор”. Содержание термина “рудообразующий флюид” определяется представлением о химическом и вещественном составе минералообразующей палеосреды, ее температуре, давлении, и агрегатном состоянии. Это представление формируется на основе данных изучения порций минералообразующих сред, захваченных кристаллами минералов при их росте в виде первичных флюидных включений. Рудообразующий флюид может относиться к гетерофазным (сосуществующие жидкие и газобразные фракции) либо к гомогенным (жидкость, либо газ) системам, находившихся в критическом или субкритическом состоянии в момент рудообразования. Под термином “модельный раствор” понимается жидкая часть виртуальной термодинамической системы, химический состав которой задается на основании данных изучения состава порций минералообразующих сред, соответствующих жидкой фракции рудообразующих флюидов, и минерального состава рудных парагенезисов. Употребление терминов “рудообразующий флюид” и “модельный раствор” в тексте настоящей статьи вызвано стремлением разделить результаты

интерпретации данных изучения флюидных включений, касающихся реконструкции физико-химических параметров природного процесса рудообразования от виртуальных результатов термодинамического моделирования.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛОГИЯ РУД

Калгутинское месторождение приурочено к одноименному многофазному гранитоидному массиву чиндагатуйского комплекса, прорывающего породы аксайского трахиандезит-дацит-риолитового комплекса раннего девона Калгутинской вулcano-тектонической депрессионной структуры (рис. 1). Главная интрузивная фаза Калгутинского массива (215 ± 3.2 млн лет) представлена грубозернистыми крупно-порфировыми биотитовыми гранитами, содержащими редкие меланократовые шлиры мелкозернистых биотитовых гранодиоритов. Граниты главной фазы прорваны штокообразными телами двуслюдяных и мусковитовых лейкогранитов (205.9 ± 2.2 ; 206.6 ± 2.2 , 205.4 ± 2.2 млн лет) (Анникова и др., 2014). Наиболее поздняя интрузивная фаза представлена многоимпульсным гранит-порфировым комплексом — штоками гранит-порфиров, дайками микрогранит-порфиров, риолит-порфиров, ультра- и редкометалльных эльванов и онгонитов (Дергачев, 1983; 1989). Возраст эльванов Восточно-Калгутинского комплекса (III фаза), определенный $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом варьирует от 179.7 ± 1.3 до 202.2 ± 2.1 млн лет (Анникова и др., 2014). U-Pb датирование по цирконам показало значения 204.0 ± 2.0 и 200.8 ± 1.1 млн лет (Гусев и др., 2010).

Редкометалльная минерализация Калгутинского Мо-W месторождения формировалась в течении нескольких рудных этапов и представлена следующими минерально-морфологическими типами: турмалин-кварцево-жильный, кварцево-жильный вольфрамитовый (гюбнеритовый), грейзеново-штокверковый молибденитовый, близкий к порфировому типу рудных эксплозивных брекчий на Cu-Мо порфировых месторождениях (“Молибденовый шток” и прожилково-штокверковая минерализация в гранитах), кварцево-молибденитовый в так называемом “кварцевом ядре” или кварцевой линзе, грейзеново-жильный пирит-халькопирит-молибденитовый, флюорит-кварцево-жильный вольфрамитовый (ферберитовый). Минералогия и последовательность минералообразования руд Калгутинского месторождения изучалась многими исследователями В.И. Сотниковым и Е.И. Никитиной (1971), В.Б. Дергачевым (1981), Г.Ф. Ивановой (1988), Б.Н. Лузгиным (1988), А.А. Поцелуевым (2008) и Франко Пирано (2008). Основными минералами руд Калгутинского месторождения являются кварц, гюбнерит, вольфрамит, халькопирит, мо-

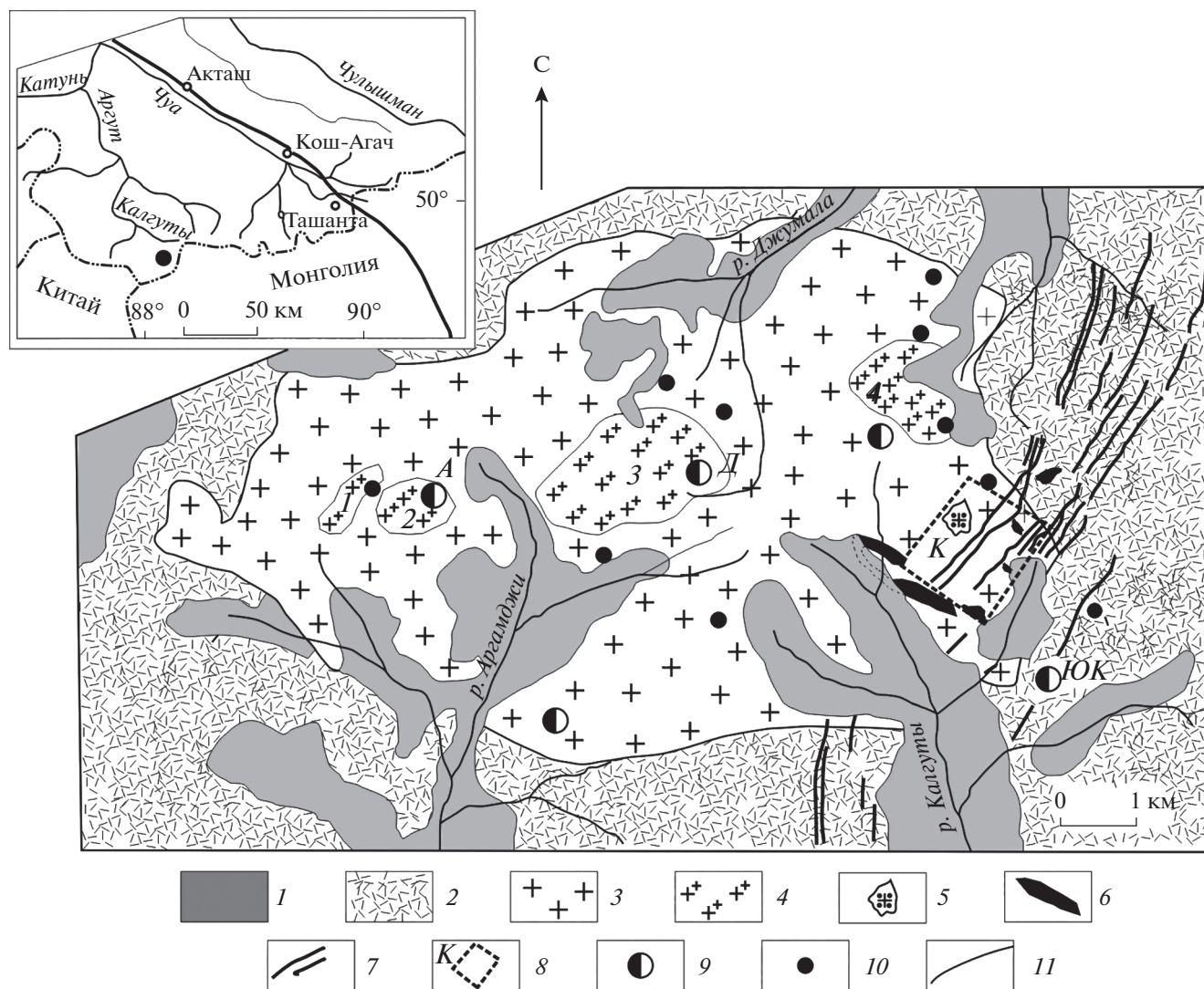


Рис. 1. Схема геологического строения Калгутинской рудно-магматической системы (по В.А. Говердовскому): 1 – четвертичные отложения; 2 – трахандезит-дацит-риолитовый комплекс раннего девона; 3 – граниты главной интрузивной фазы; 4 – двуслюдяные и мусковитовые лейкограниты II фазы (1 – Аккольский, 2 – Аргамджинский, 3 – Джумалинский, 4 – Восточный штоки); 5 – Молибденовый шток; 6 – интрузивные тела гранит-порфиров; 7 – дайки онгонитов и эльванов (Восточно-Калгутинский комплекс); 8 – контур Калгутинского месторождения; 9 – редкометалльно-вольфрамовые рудопроявления (А – Аргамджинское, Д – Джумалинское, К – Калгутинское, ЮК – Южно-Калгутинское); 10 – мелкие вольфрамовые проявления; 11 – геологические границы.

либденит, пирит, второстепенные – сфалерит, тетраэдрит, эмплектит, фйкинит, висмутин, шеелит, мусковит, берилл, полевые шпаты, турмалин, флюорит, серицит (Поцелуев и др., 2008). К редким рудным минералам относятся самородные медь, висмут, золото, касситерит, станин, молибдошеелит, галенит, Вi-минералы, Рb-сульфосоли, браннерит, а также самородные медь, висмут, золото и графит. В публикациях, посвященных Калгутинскому месторождению приводятся схемы последовательности рудообразования разной степени детальности, но результаты исследования минералогии руд последовательности минералообразования сходятся в одном – вольфра-

митовая минерализация предшествует халькопирит-молибденитовой. Общая последовательность кристаллизации руд Калгутинского месторождения может быть представлена следующим образом: 1) кварц-турмалин (с вольфрамитом) (становление биотитовых порфировидных гранитов 1 фазы); 2) кварц-вольфрамитовая (внедрение гранит-порфировых штоков и даек); 3) халькопирит-молибденитовая (внедрение даек микрогранит-порфиров, фельзит-порфиров-эльванов и онгонитов); 4) флюорит-карбонат-кварц-сульфосольный (постдайкавый). Формирование молибденитовой минерализации Калгутинского месторождения так же происходило в ходе не менее чем двух импуль-

сов гидротермальной активности, это может подтверждаться разными значениями абсолютного возраста молибденита из руд. Молибденитовая минерализация молибденового штока имеет возраст 220 ± 1 млн лет (Re-Os), молибденитовая минерализация наложенная на кварц-вольфрамитовые жилы несколько моложе — $213 \pm$ млн лет (Re-Os) на фоне последовательного внедрения штоков гранит-порфиров, даек микрогранит-порфиров, фельзит-порфиров-эльванов и онгонитов (Шокальский и др., 2000; Verzina et al., 2003).

ДАННЫЕ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

P-T параметры, металлоносность и состав рудообразующих флюидов Калгутинского месторождения

Исследование состава и металлоносности рудообразующих флюидов Калгутинского месторождения показало, что вольфрамовое и молибденовое оруденение Калгутинского месторождения было сформировано при участии рудообразующих флюидов радикально различавшихся по значению редокс-потенциала, составу и металлоносности (Боровиков и др., 2016). Вольфрамитовое оруденение (вторая стадия) в кварцевых жилах формировалось при участии гомогенных восстановленных флюидов, содержащих растворенные газы CO_2 , CH_4 , хлориды Na, K, Cs, в качестве основных рудных элементов присутствовали W, Sb, Sn (табл. 1). Температура и давление рудообразующих флюидов вольфрамит-кварцевых жил не превышали соответственно 200°C и 20 МПа. Молибденитовая минерализация (третья стадия) была образована гетерофазными окисленными флюидами, которые содержали CO_2 , H_2S , хлориды Na, K, Cs, заметное количество сульфата и серу в виде самостоятельной жидкой фазы в водно-солевой фракции флюида, а также в газовой форме в составе газообразной флюидной фракции (Borovikov et al., 2012, 2016). Главными рудными элементами являлись Cu и Mo (табл. 1). По данным фракционирования изотопов серы между совместно кристаллизующимися молибденитом и халькопиритом (Справочник по изотопной геохимии, Соботович и др., 1982) молибденит-халькопиритовая минерализация формировалась при температурах $530\text{--}420^\circ\text{C}$. Оценка давления минералообразования, учитывая гетерофазное состояние флюидов и известную концентрацию солей в водно-солевой и газообразной флюидной фракции, дает значения в интервале от 50 до 25 МПа (Sourirajan, Kennedy, 1962). Эти данные изучения флюидных включений, в целом, согласуются с опубликованными в разные годы результатами Г.Ф. Ивановой (1988, 2006), А.А. Поцелуевым (2006), Е.Н. Соколовой (2011).

База термодинамических данных и сценарии моделирования

Для термодинамического моделирования процессов рудообразования был использован программный комплекс “Gem-Selektor-3” (Kulik et al., 2013). Тенденции изменения физико-химических параметров и металлоносности природных рудообразующих флюидов в процессе образования Mo-W руд Калгутинского месторождения были прослежены на модели изобарического охлаждения модельных растворов происходившего по сценарию последовательного изменения температуры при фиксированном валовом составе термодинамической системы, и модели взаимодействия “раствор-порода” происходившего по сценарию “промыывание (Flushing)”, когда на каждом шаге равновесия происходит эволюция жидкой части системы при ее реакции с неизменной по составу твердой частью (Kulik et al., 2013). Компьютерное термодинамическое моделирование проводилось в рамках многокомпонентной системы $\text{Na-K-Ca-Cs-Fe-Al-Au-Ag-B-Be-Cu-Mn-Pb-Rb-Pt-Bi-Si-Sn-Rb-Zn-W-Mo-Re-H}_2\text{O-Cl-SO}_4^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_2\text{-S}^0\text{-H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$ (табл. 2). Начальные *P-T* параметры моделирования ($400\text{--}300^\circ\text{C}$ и 50 МПа), солевой состав и содержания металлов в модельных растворах были выбраны на основании результатов данных исследования флюидных включений (табл. 1).

В качестве прототипов составов модельных растворов были взяты составы природных восстановленных и окисленных флюидов, формировавших соответственно кварц-вольфрамитовую и пирит-халькопирит-молибденитовую минерализацию на Калгутинском месторождении (табл. 1). Модельный аналог восстановленных флюидов, формировавших кварц-вольфрамитовую минерализацию, содержал $\text{CO}_{2\text{газ}}$, $\text{CH}_{4\text{газ}}$, $\text{H}_{2\text{газ}}$ и $\text{N}_{2\text{газ}}$, модельные аналоги окисленных рудообразующих флюидов, содержали $\text{CO}_{2\text{газ}}$, $\text{N}_{2\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$, $\text{S}_{2\text{газ}}$, $\text{SO}_{2\text{газ}}$, а также высокие исходные концентрации тиосульфат-иона ($0.1\text{ m S}_2\text{O}_3^{2-}$) и сульфат-иона (0.1 m SO_4^{2-}) (табл. 2, растворы 1, 2 и 3). Повышенные исходные концентрации тиосульфат- и сульфат-ионов позволили задать высокий окислительный потенциал окисленных растворов ($E_h = 0.15\text{ V}$), низкие значения ($\text{pH } 2.5$) и обеспечили присутствие S^0 в модельной системе (табл. 3, растворы 1 и 2). Базовые составы модельных растворов были дополнены рудными элементами Mo, W, Fe, Mn, Cu, Sn, Pb, Sb, Bi, а также B, Rb, Cs в концентрациях, близких к содержанию данных элементов в природных рудообразующих флюидах. Так как физико-химическое состояние модельной системы задается поведением преобладающих компонентов, и присутствие второсте-

Таблица 1. Результаты исследования флюидных включений в кварце рудных жил Калгутинского месторождения (Боровиков и др., 2016)

Компоненты	Рудные жилы		
	Кварц-вольфрамитовые	Комплексные Мо-W	Халькопирит-молибденитовые
Температура гомогенизации (°C)			
	190–140	170–160	530–420
Общая концентрация солей (мас. % экв. NaCl)			
	5.8–4.0	5.5–5.9	9.3–6.3
Среднее содержание элементов в составе флюидных включений по данным LA-ICP-MS (мас. %)			
Na	0.6	1.4	1.7
K	0.41	0.1	0.3
Ca	0.3	0.1	0.8
Cs	1.0	1.3	0.6
B	0.15	0.3	0.2
(ppm)			
Mn	20	610	2230
Fe	85	20	210
Cu	0	60	430
Rb	570	540	2210
Sr	11	60	7
Mo	0	320	500
Sn	100	0	37
Sb	410	140	30
W	240	1160	240
Pb	н.о.*	40	48
Bi	≪	н.о.	110
S	≪	70	58
Средняя концентрации хлоридов (мас. %)**			
NaCl	1.6	3.6	5.1
KCl	0.8	0.2	0.6
CaCl ₂	0.9	0.3	1.9
CsCl	1.3	1.6	1.4
Состав газовой фазы флюидных включений (мольные %)**			
CO ₂	95.1–82.8	96.9–83.1	99.0–70.3
N ₂	20.9–4.7	14.8–2.9	49.2–1.0
H ₂ S	0.3–0	0.2–0	2.5–0
CH ₄	1.1–0.2	1.8–0.2	н.о.*
Присутствие в растворах флюидных включений некоторых солей, газов и ионов***			
	H ₃ BO ₃ и HCO ₃ ⁻	H ₃ BO ₃ , HCO ₃ ⁻ и HS ⁻ , CO ₂ и H ₂ S	H ₃ BO ₃ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ и HS ⁻ , CO ₂ , H ₂ S

* – Не обнаружено.

** – Расчет выполнен по данным LA-ICP-MS анализа.

*** – По данным КР-спектроскопии.

Таблица 2. Компоненты и источники термодинамических данных для химической системы Na–K–Ca–Cs–Fe–Al–Au–Ag–V–Be–Cu–Mn–Pb–Rb–Pt–Bi–Si–Sn–Rb–Zn–W–Mo–Re–H₂O–Cl[–]–SO₄^{2–}–S₂O₃^{2–}–CO₂–CH₄–SO₂–H₂S, используемые для расчетов в интервале температуры 25–400°C и давлении $P = 50$ МПа

Компоненты	Источник данных
Газы: CO ₂ (g), CH ₄ (g), H ₂ S(g), SO ₂ (g), S ₂ (g), N ₂ (g), H ₂ (g), H ₂ O(g)	(Slop98)*
Растворимые формы: AgCl ^{2–} , AgCl ₃ [–] , AgCl ₄ [–] , Al(OH) ⁺² , AlO ⁺ , B(OH) ₃ , Be ⁺² , BeF ₄ ^{2–} , CaCl ⁺ , CaF ⁺ , CsCl, FeCl ₂ , FeCl ⁺ , CuCl ^{2–} , MnCl ⁺ , PbCl ₂ , PbCl ₃ [–] , AuCl ₂ [–] , Cl [–] , K ⁺ , Mg ⁺² , HMoO ₄ ^{4–} , MoO ₄ ^{2–} , Na ⁺ , OH [–] , HS [–] , HSO ₄ [–] , Pt ⁺² , RbCl, ReO ₄ [–] , HCO ₃ [–] , SO ₄ ^{2–} , S ₂ O ₃ ^{2–} , H ₂ S ₂ O ₃ , CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, O ₂ , H ₂ , SiO ₂ , Sn ⁺² , SnO, WO ₄ ^{2–} , HWO ₄ [–] , ZnCl ₂ , AsO ₂ [–] , HAsO ₂ , HSbO ₂ , SbO ₂ [–] , Bi ⁺³ , BiO ⁺	»
Твердые фазы: CuFeS ₂ (Ccp), Na(AlSi ₃)O ₈ (Ab), CaSO ₄ (Anh), CaCO ₃ (Cal), SnO ₂ (Cst), CaF ₂ (Fl), PbS (Gn), Au (Au), C (Gr), K(AlSi ₃)O ₈ (Mc), KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂ (Ms), FeS ₂ (Py), FeCO ₃ (Sd), ZnS (Sp), Na(AlSi ₃)O ₈ Ab, Ag (Ag), SiO ₂ (Qtz), S (sul)	»
MoS ₂ (Mod)	Тугаринов и др., 1973; (Slop 2016)**
FeWO ₄ (Frb), CaWO ₄ (Sch), MnWO ₄ (Gbn)	Жидикова, Ходаковский, 1984

Примечания: базы термодинамических данных с последовательным доступом.

* <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>

** <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop16.dat>

пенных компонентов не влияет радикально на тенденции ее эволюции, в состав системы добавлены Au, Ag, Be и Re, так как эти элементы входят в состав минералов Мо-W руд Калгутинского месторождения и должны были присутствовать в рудообразующих флюидах (Почелуев, 2004). Элементы Re, Be, Sb, Bi, Rb, Cs не имеют своих твердых фаз в модельной системе, тем не менее их присутствие позволяет более точно задать Eh–pH параметры исходных модельных растворов. При расчетах равновесий в модельных системах было определено парциальное давление индивидуальных газов (p , МПа), находящихся в составе модельной газовой смеси. Для расчета парциального давления, при допущении что реальные газы образуют в газовой фазе идеальный раствор, использовалось приближенное соотношение $N_i \approx p/P$, где N_i – мольная доля газа, p – его парциальное давление, P – общее давление газовой смеси, (Наумов и др. 1971).

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Изобарическое охлаждение модельного раствора 1

Исходный кислый (pH 2.5) модельный раствор 1 (табл. 1) при температуре 400°C содержит

высокие исходные концентрации тиосульфат-иона ($0.1 \text{ m S}_2\text{O}_3^{2-}$) и сульфат-иона (0.1 m SO_4^{2-}), присутствие которых задает окислительный потенциал раствора ($E_h = 0.15 \text{ V}$). При таких параметрах окисленного модельного раствора в его составе достигаются значительные равновесные концентрации молибдена 0.004 m (HMoO_4^- , MoO_4^{2-}), вольфрама 0.0004 m (HWO_4^- , WO_4^{2-}), золота 0.002 m (AuCl_2^-) и рения 0.002 m (ReO_4^-) (табл. 1). Понижение температуры модельного окисленного раствора (1) от 400 до 100°C приводит к изменению pH от 2.5 до 0.5 и E_h от 0.15 до 0.31 В. В этих условиях устойчивы твердые фазы, обычные для минеральных парагенезисов грейзена – кварц, мусковит и флюорит, так же устойчивыми оказываются молибденит, халькопирит, самородная сера, ангидрит, пирит, галенит, сфалерит, касситерит и золото (рис. 2а, б). Растворимость молибдена при 400°C в кислом окисленном растворе уже достаточно мала и молибденит весьма устойчив в таких условиях (Рехарский, 1973; Рябчиков и др., 1981; Candela, Holland, 1984; Салова и др., 1989; Кравчук и др., 2000). Примечательно, что концентрации химических форм вольфрама (HWO_4^-), а также бора B(OH)_3 , цезия (CsCl), рения (ReO_4^-), руби-

Таблица 3. Исходные концентрации (моль/кг H₂O) основных компонентов и мольные доли газов для модельных растворов ($P = 50$ МПа), а также их Eh–pH параметры

Компонент	Раствор 1 $T = 400^{\circ}\text{C}$	Раствор 2 $T = 300^{\circ}\text{C}$	Раствор 3 $T = 300^{\circ}\text{C}$
Al ³⁺	0.001	0.001	0.001
H ₂ AsO ₃ [–]	2×10^{-6}	2×10^{-6}	1×10^{-6}
Au ⁺	0.002	0.00005	—*
B(OH) ₃	0.08	0.05	—
Be ²⁺	5×10^{-5}	5×10^{-5}	—
Bi ³⁺	0.0002	0.0002	—
Ca ²⁺	0.01	0.01	0.001
Cs ⁺	0.005	0.005	0.0001
Cu ⁺	0.01	0.01	—
Fe ²⁺	0.01	0.005	0.01
K ⁺	0.2	0.2	0.079
Mn ²⁺	0.03	0.03	0.003
HMoO ₄ [–]	0.002	0.001	—
MoO ₄ ^{2–}	0.002	0.001	—
Na ⁺	0.1	0.1	0.05
Pb ²⁺	0.0002	0.00002	—
Rb ⁺	0.002	0.002	1×10^{-5}
Mg ²⁺	—	1×10^{-5}	—
ReO ₄ [–]	0.002	0.001	—
SbO ₂ [–]	0.003	0.003	0.001
HSbO ₂ ^o	0.003	0.003	0.001
SiO ₂	0.1	0.1	0.01
Sn ²⁺	0.0002	0.0002	—
HWO ₄ [–]	0.0002	0.001	0.0001
WO ₄ ^{2–}	0.0002	0.001	0.0003
Zn ²⁺	1×10^{-6}	1×10^{-6}	—
HCO ₃ [–]	0.001	0.001	1×10^{-5}
Cl [–]	0.7	0.7	0.2
F [–]	0.05	0.05	0.001
S ₂ O ₃ ^{2–}	0.1	0.1	—
SO ₄ ^{2–}	0.1	0.1	1×10^{-5}
HS [–]	0.0001	0.0001	0.001
CO _{2газ}	0.1	0.1	0.1
CH _{4газ}	0.1	0.1	0.01
H _{2газ}	0.0001	0.0001	0.0001
N _{2газ}	0.0001	0.0001	0.0001
S _{2газ}	0.0001	0.0001	0.0001
SO _{2газ}	0.0001	0.0001	0.0001
H ₂ S _{газ}	0.0001	0.0001	0.0001
Eh, в	0.15	0.32	–0.48
lg/O ₂	–21.4	–27.3	–34.1
pH	2.5	1.0	6.2

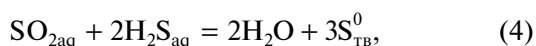
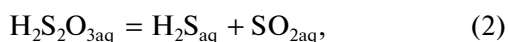
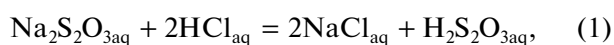
* – Компонент отсутствует в составе модельного раствора.

Таблица 4. Средний состав гранита главной фазы Калгутинского массива (Горный Алтай) (Поцелуев и др., 2008)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ (мас. %)
73.91	14.59	0.17	0.72	0.29	0.20	4.93	5.19	100

дия (RbCl), и бериллия (BeF₄²⁻) при охлаждении окисленного раствора (1) остаются неизменными (рис. 2а, б), поскольку данные комплексы устойчивы в очень кислых средах.

Важно отметить, что при температуре 300°C и ниже в окисленной среде модельного раствора 1 появляется фаза самородной серы (S⁰), что может служить подтверждением адекватности исследуемой термодинамической модели реальным условиям образования халькопирит-молибденитовой минерализации Калгутинского месторождения, где в составе флюидных включений была обнаружена S⁰. Кислая среда растворов разрушает соли тиосульфата (S₂O₃²⁻) с образованием свободной тиосерной кислоты, которая быстро распадается с образованием H₂S_{aq}, SO_{2aq} и H₂S_{газ}, SO_{2газ}, концентрации которых увеличиваются как в водной среде, так и в газовой фазе, но уже при 300°C начинают понижаться, образуя самородную серу (S⁰) (Бондаренко, Горбатый 1998). Данный процесс протекает самопроизвольно в присутствии следовых количеств воды. Совокупность процессов осаждения самородной серы (S⁰) из кислых окисленных флюидов при их охлаждении можно представить следующими уравнениями:



Таким образом, можно считать, что присутствие S⁰ в качестве фазы в составе флюидных включений является индикатором исходно окисленного состояния и высокой кислотности минералообразующих флюидов в момент их захвата (Pokrovski, Dubessy, 2017). Доминирующими растворимыми формами серы, молибдена и вольфрама в очень кислом (pH 2.5–0.5) окисленном (Eh = 0.15–0.31 В) растворе 1 являются: кислородосодержащие: SO₄²⁻, HSO₄⁻, SO_{2aq} и сульфидная H₂S_{aq}, HMoO₄⁻ и HWO₄⁻ формы, соответственно.

Взаимодействие раствор–порода, модельный раствор 2

Расчет равновесных состояний системы при взаимодействии раствор–порода (рис. 3а, б) проведен при меняющемся отношении количества раствора к породе (w/г) от 1000 до 1, при постоянных температуре и давлении (T = 300°C и P = 50 МПа). Изменение величины отношения w/г от 1000 до 100 не приводит к радикальным изменениям в системе, модельный раствор (2) остается кислым (pH 1.0–1.1) и окисленным (Eh 0.30 В). При этом, как и в модели изобарического охлаждения, при температуре 300°C происходит осаждение самородной серы (S⁰). Среди устойчивых минеральных фаз преобладают минералы грейзенового парагенезиса: кварц, мусковит, халькопирит и молибденит. На интервале значений отношения w/г от 100 до 10 происходит инверсия редокс-потенциала и ошелачивание окисленного модельного раствора, который становится восстановленным (Eh = –0.14 В) и слабокислым (pH 4.7). Дальнейшее уменьшение величины отношения w/г от 10 до 1 приводит к еще большему восстановлению модельного раствора (Eh = –0.36 В) и его фактической нейтрализации (pH 6.0) при lgw/г < 1. На этом интервале изменения Eh-pH параметров в модельной системе кроме кварца, микроклина, альбита, становятся устойчивыми шеелит, ферберит и гюбнерит. Сохраняют устойчивость касситерит, флюорит, ангидрид, халькопирит, сфалерит, пирит, галенит, золото (за счет комплекса AuCl₂⁻). В составе модельной системы, ставшей восстановленной, вновь появляется растворимая химическая форма молибдена, представленная MoO₄²⁻, устойчивость молибденита заметно снижается, это компенсируется появлением фазы повеллита (CaMoO₄). Основными доминирующими химическими формами переноса серы, молибдена и вольфрама раствором при взаимодействии его с гранитом в кислой (pH 1.0–1.4) окислительной среде (Eh = 0.32–0.24 В) являются: SO_{2aq}, H₂S_{aq} и HSO₄⁻, HMoO₄⁻, HWO₄⁻, а в близнейтральных (pH 4.7–6.0) восстановительных условиях (Eh = –0.14...–0.36 В) – HSO₄⁻, SO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, HWO₄⁻ (рис. 3а, б)

Изобарическое охлаждение модельного раствора 3

При температуре 300°C восстановленный (Eh = –0.48 В) близнейтральный (pH 6.2) модель-

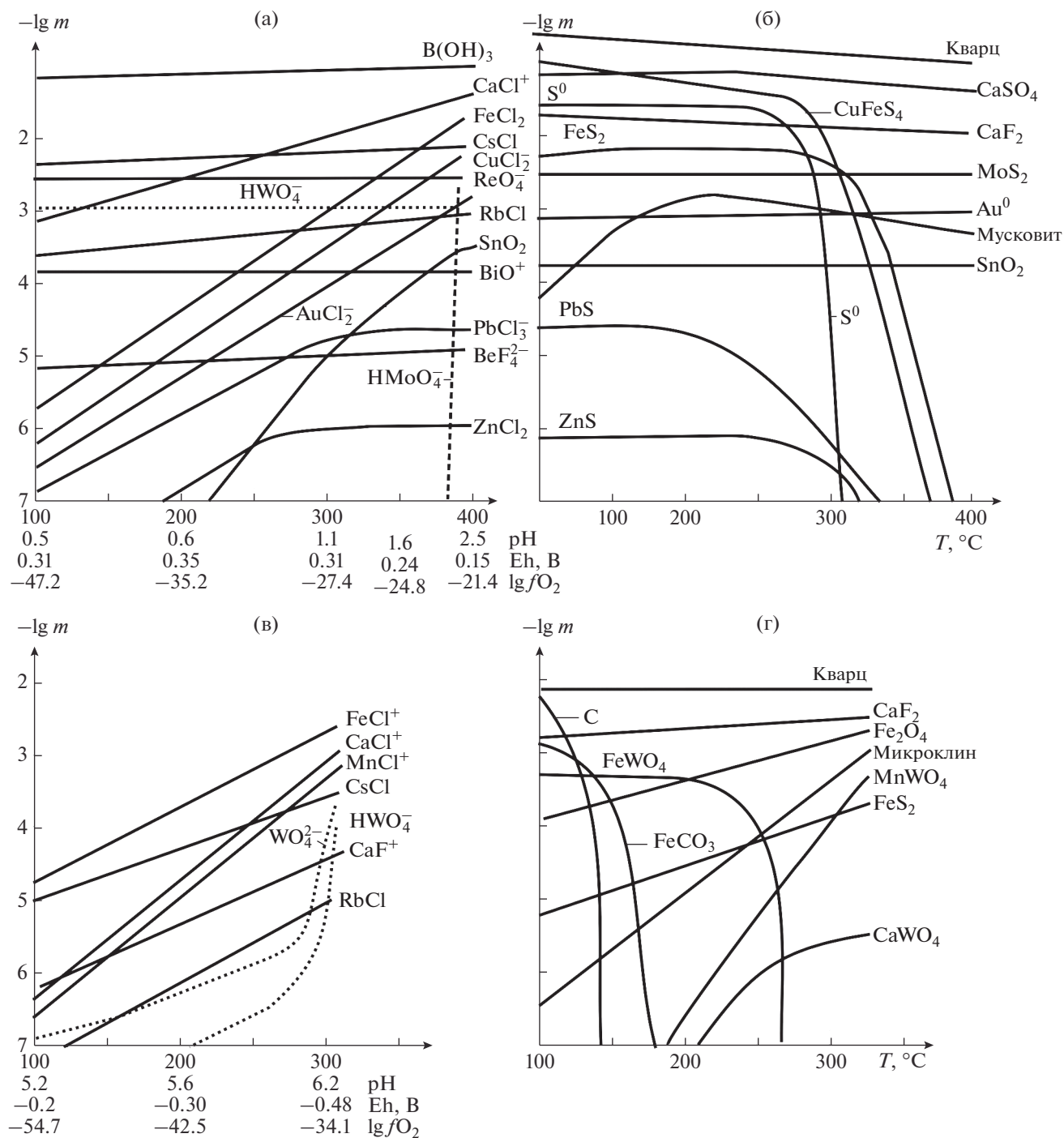


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования изобарического охлаждения модельных растворов при $P = 50$ МПа. Кислый окисленный раствор (табл. 3, раствор 1), поведение растворимых форм (а) и твердых фаз (б); восстановленный раствор (табл. 3, раствор 2), поведение растворимых форм (в) и твердых фаз (г). На левых рисунках (а) и (в) под горизонтальными осями указаны значения pH, Eh и $\lg fO_2$, соответствующие температуре.

ный раствор (3) равновесен с кварцем, микроклином, флюоритом, магнетитом, пиритом, а также с ферберитом, гюбнеритом и шеелитом. Охлаждение до 200°C и ниже приводит к появлению среди устойчивых твердых фаз сидерита и графита (рис. 2в, г). В ходе охлаждения модельного раство-

ра понижаются концентрации химических форм: WO_4^{2-} , HWO_4^- , $MnCl^+$, $FeCl^+$, $CaCl^+$, что можно рассматривать как причину кристаллизации соответствующих вольфрамов при понижении температуры: $MnWO_4$ (гюбнерита), $FeWO_4$ (фербери-

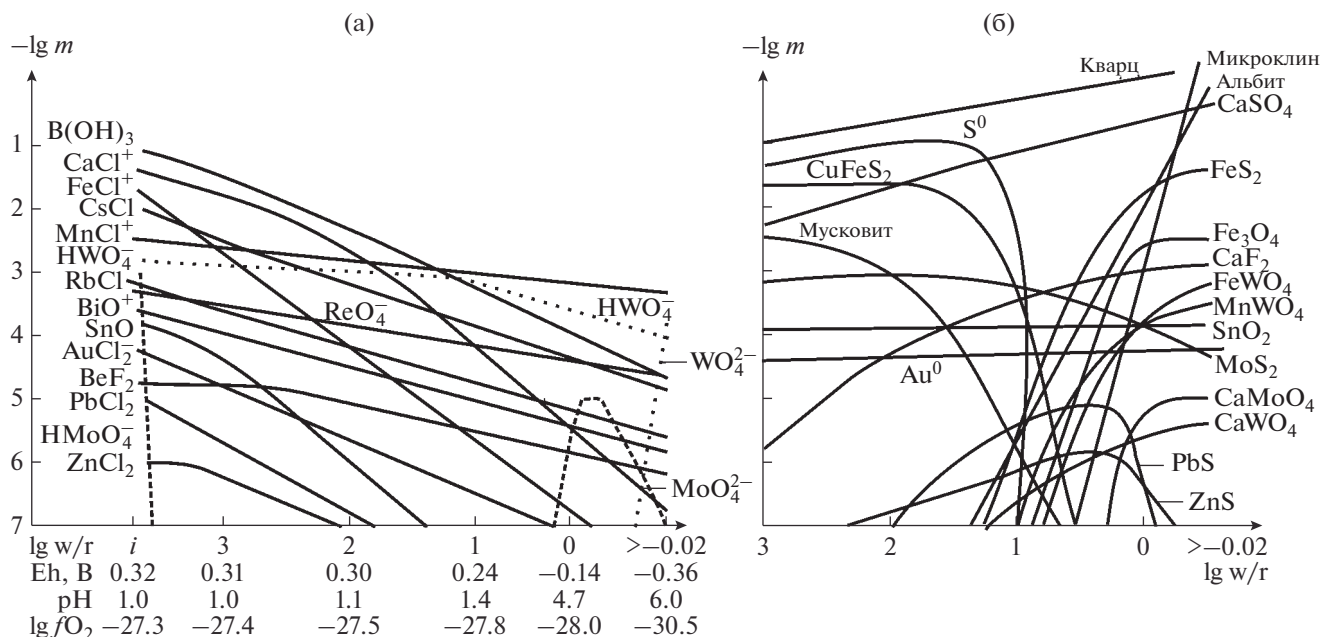


Рис. 3. Результат моделирования процесса взаимодействия “раствор–порода” для кислого окисленного раствора (табл. 3, раствор 2) и породой (табл. 4). Поведение растворимых форм (а) и твердых фаз (б) термодинамической системы. На горизонтальной оси рисунка (а) i – состав исходного раствора, не вступившего во взаимодействие с породой. Под горизонтальной осью рисунка (а) указаны значения pH, Eh и $\lg f_{O_2}$, соответствующие $\lg w/r$.

та) и CaWO_4 (шеелита). Существенных изменений Eh-pH параметров модельного раствора не происходит.

Взаимодействие раствор-порода, восстановленный раствор (3). Модельный восстановленный раствор по физико-химическим параметрам близок к раствору, который испытал восстановление при взаимодействии с большим количеством породы в модели взаимодействия “раствор–порода” для окисленного модельного раствора (2), и оказывается фактически равновесным с вмещающей породой.

ОБСУЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термодинамического моделирования показывают, что совместный транспорт W и Mo в область рудоотложения Калгутинского месторождения мог быть успешно реализован при участии кислых окисленных флюидов. В модельных термодинамических системах молибденит уже при температуре 400–300°C уже является вполне устойчивой фазой, а доминирующая растворимая форма молибдена (HMoO_4^-) в модельных растворах представлена очень низкой концентрацией ($\lg m < -10$), поэтому начало кристаллизации молибденита в природных условиях происходит при более высоких температурах. Повышенные концентрации Mo, установленные в составе флюидных включений, объясняются более

высокими температурами их захвата (530–420°C), либо присутствием в составе включений ксеногенной фазы MoS_2 , захваченной вместе с порцией рудообразующего флюида, который был пересыщен по Mo и уже содержал молибденит в виде золь. Тем не менее, на интервале температуры от 400 до 100°C растворимость вольфрама в кислом окисленном модельном растворе остается по-прежнему высокой. Поэтому предпосылки для осаждения вольфрама в виде вольфрамитового оруденения создаются только при восстановлении и ошелачивании окисленного флюида в процессе его взаимодействия с достаточно большим объемом вмещающей породы.

Окисленные сульфатно-карбонатно-хлоридные и восстановленные карбонатно-хлоридные рудообразующие флюиды Калгутинского месторождения различаются по содержанию в них Mo и Cu, но характеризуются общими чертами геохимической специализации по другим макро- и микрокомпонентам (B, Cs, Rb, Sr, W, Sb, Bi), что служит указанием на вероятное наличие генетической связи между ними. В пользу такого утверждения свидетельствует и гомогенный состав изотопов серы сульфидов Mo-W руд ($\delta^{34}\text{S}\text{‰} -1.2...+2.9$), указывающий на общий источник генерации флюидов (Боровиков и др., 2016). Учитывая эти факты, представляется, что моделирование взаимодействия кислого окисленного раствора с породой, демонстрирующее инверсию Eh-pH параметров модельного раствора и появление обычной для Mo-

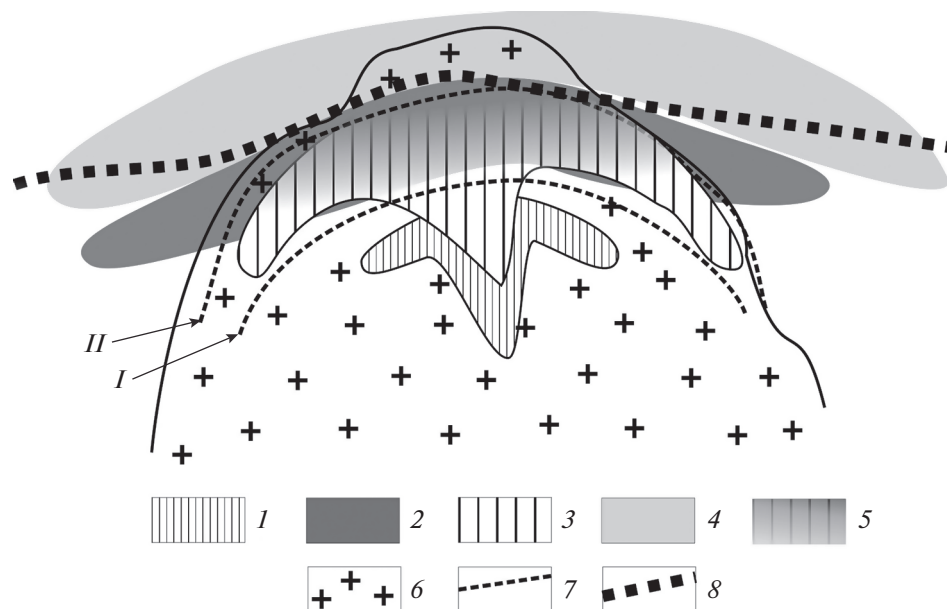


Рис. 4. Идеализированная схема образования Мо-В оруденения Калгутинского месторождения в течении двух последовательных ритмов рудообразования при восходящем тренде гидротермальной активности: 1 – молибденитовая и 2 – вольфрамитовая минерализация раннего ритма; 3 – молибденитовая и 4 – вольфрамитовая минерализация позднего ритма; 5 – комплексное Мо-В оруденение; 6 – породы Калгутинского гранитоидного массива; 7 – фронт инверсии редокс-потенциала рудообразующих флюидов, 8 – современная поверхность. На рисунке указаны положения фронтов инверсии редокс-потенциала рудообразующих флюидов для раннего – I и позднего – II ритмов минерализации.

В месторождениях последовательности кристаллизации молибденита и вольфрамита наиболее адекватно соответствует процессам рудообразования на грейзеновых Мо-В месторождениях. Реализация подобного процесса в природных условиях должна приводить к образованию халькопирит-молибденитовой минерализации на нижних уровнях зоны рудообразования и вольфрамитового оруденения на верхних уровнях. Ярким примером этому служит уже упоминавшееся выше месторождение Клаймакс (Калифорния), в рудных телах которого молибденитовое оруденение располагается ниже вольфрамитового. Рудные тела Мо-В месторождения Клаймакс представляют собой вполне самостоятельные образования, каждое из которых “появилось в результате событий схожих по сути, но отделенных одно от другого значительными интервалами времени”, такое разграничение фиксируется внутри рудными дайками порфиров (Уоллис и др., 1973; Wallance et al., 1968). Каждое последующее по времени образования рудное тело месторождения Клаймакс является меньшим по размерам и располагается ближе к кровле интрузива, чем предыдущее, что обуславливает систематическое наложение вольфрамитовой минерализации на предшествующие молибденитовое оруденение и может предполагать перемещение зоны рудоотложения вниз по вертикали при снижении гидротермальной активности.

Процессы формирования Мо-В оруденения на Калгутинском месторождении так же протекали по предложенной модели образования Мо-В руд, учитывая циклический характер рудообразующего процесса. В ходе каждого гидротермального импульса, связанного с конкретным магматическим событием, формировался характерный для большинства редкометалльных месторождений комплекс сопряженного Мо-В оруденения с обычной последовательностью кристаллизации рудных минералов и эндогенной зональностью, когда молибденитовая минерализация предшествует образованию вольфрамитового оруденения и располагается на более низких уровнях зоны рудоотложения месторождений. Специфический обратный порядок кристаллизации минеральных парагенезисов Мо-В руд Калгутинского месторождения, не свойственный другим месторождениям этого типа, мог возникнуть только при усилении гидротермальной активности, когда руды каждого последующего гидротермального импульса располагались на более высоком уровне, по сравнению с рудами предыдущего. В результате чего, происходило телескопирование халькопирит-молибденитовой минерализации вольфрамитовым оруденением (рис. 4).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Термодинамическое моделирование поведения растворимых форм и твердых фаз Мо и В в

гидротермальных условиях при физико-химических параметрах, заданных на основании результатов изучения флюидных включений в минералах руд Калгутинского Мо-W грейзенового месторождения позволяет сделать следующие выводы:

1) Совместный эффективный перенос Мо и W в зону рудоотложения Мо-W месторождений осуществлялся высокотемпературными (более 450°C) карбонатно-сульфатно-хлоридными флюидами, которые характеризовались низкими значениями pH и окисленным состоянием.

2) Отложение основной массы молибденитовых руд происходило при охлаждении металлоносных (Mo, W, Cu, Bi, Sb, S) карбонатно-сульфатно-хлоридных флюидов. Формирование вольфрамитовых руд происходит дистанцировано от молибденитовой минерализации, выше фронта инверсии редокс-потенциала, из той же порции металлоносного флюида после его восстановления и ошелачивания при взаимодействии с вмещающими породами на фоне понижающейся температуры.

3) Модель взаимодействия “раствор-порода” наиболее адекватна процессу формирования Мо-W оруденения и может отражать основные тенденции развития флюидного режима рудообразования, так как воспроизводит наблюдаемую последовательность образования минеральных парагенезисов на редкометалльных Мо-W грейзеновых месторождениях и соответствует данным исследования флюидных включений.

4) Самородная сера, диагностируемая в качестве одной из фаз флюидных включений, может быть индикатором участия окисленных сульфатных флюидов в рудообразовании.

В заключение необходимо отметить, что целом, предлагаемая в статье модель образования W-Мо минерализации не противоречит ранее опубликованным данным А.Ю. Бычкова и С.С. Матвеевой (2008) по термодинамическому моделированию формирования грейзенового W оруденения на примере месторождения Акчатау, а также данным С.Г. Соловьева (2017) по устойчивости MoS_2 и FeWO_4 в гидротермальных условиях. В тоже время, при сопоставлении моделей можно заметить определенные различия, связанные в первую очередь с масштабом оруденения, особенностями геологии, минералогии, стадийности образования руд и условиями протекания процесса рудообразования на месторождениях Калгутинское и Акчатау. Тем не менее в обоих моделях имеются соответствия, которые касаются факторов образования редкометалльных Мо-W грейзеновых руд, в частности эффективный транспорт вольфрама окисленными рудообразующими флюидами на стадии мобилизации рудных элементов из гранитов на начальной стадии взаимодействия рудообразующего флюида с породой, а также кристал-

лизация вольфрамита при понижении температуры рудообразующего флюида.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору А.Ю. Бычкову и научному редактору журнала “Геохимия” за ценные рекомендации и замечания, которые позволили существенно повысить корректность изложения данных, улучшить текст и повысить информативность статьи, а также благодарят С.Г. Соловьева за ранее высказанные замечания, которые оказались очень полезными при подготовке рукописи к публикации.

Работа выполнена за счет средств проекта гос. задания № 0330-2016-0001 и гранта РФФИ 15-05-0769017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анникова И.Ю., Смирнов С.З., Соколова Е.Н., Хромых С.В., Владимиров А.Г., Травин А.В. (2014) Эволюция очага магмы при формировании Восточно-Калгутинского редкометалльно-гранитоидного дайкового пояса (Горный Алтай). *Граниты и эволюция Земли: граниты и континентальная кора: Материалы II международной геологической конференции* (Под ред. Крука Н.Н. и др.). Новосибирск: Издательство СО РАН, 15-17.
- Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. (1998) Сера в гидротермальном флюиде. *Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования* (Под ред. Жарикова В.А., Федькин В.В.). М.: Наука, 393-409.
- Боровиков А.А., Борисенко А.С., Борисенко И.Д., Гаськов И.В. (2014) Формы серы в гидротермальных флюидах и их роль в рудообразовании. *Материалы XVI Всероссийской конференции по термобарогеохимии* (Под ред. Перетяжко И.С.) Иркутск: Издательство Института Географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 10-11.
- Бычков А.Ю., С.С. Матвеева (2008) Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау. *Геохимия* (9), 954-954.
- Bychkov A.Yu., Matveeva S.S. (2008) Thermodynamic model of the formation of ore bodies at the Akchatau wolframite greisen-vein deposit. *Geochem. Int.* **46**(9), 867-886.
- Говердовский В.А. (1997) Геологическая позиция и формационные типы вольфрамового оруденения Горного Алтая и сопредельных территорий Тывы и Монголии. *Природные ресурсы Горного Алтая* (Под ред. Говердовского В.А.). Горно-Алтайск: РИО “Универ-Принт”, 86-109.
- Гусев Н.И. (2011) Хронология магматизма (SHRIMP) Калгутинской редкометалльно-вольфрам-молибденовой рудномагматической системы (Горный Алтай, Россия). *Геология рудных месторождений* **53**(3), 280-296.
- Дергачев В.Б. (1989) Два типа онгонитов и эльванов. *ДАН СССР* **306** (5), 1216-1219.
- Дергачев В.Б., Никитина Е.И. (1983) Содержание воды и углекислоты и кинетика их выделения из кварцев вольфрамовых месторождений юго-востока Горного Алтая. *Минералогия и петрография пород и руд главных рудных районов Сибири* (Под ред. Корель В.Г.). Новосибирск: Наука, 18-27.

- Дергачев В.Б., Тимофеев Н.И., Ладыгина И.Н. (1981) Зональность Калгутинского молибдено-вольфрамового месторождения. *Зональность рудных месторождений Сибири* (Под ред. Амшинского Н.Н. и др.). Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, **289**, 84-91.
- Жидикова А.П., Ходаковский И.Л. (1984) Термодинамические свойства ферберита, гюбнерита, шеелита и повелита. *Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования* (Под ред. Таусона Л.В.). Новосибирск: Наука, 145-156.
- Иванова Г.Ф., Колесов Г.М., Карпущина В.С., Черкасова Е.В. (2006) Редкоземельные элементы и условия рудообразования в Калгутинском вольфрамовом рудном поле. *Геохимия* (5), 556-563.
- Ivanova G.F., Kolesov G.M., Karpukhina V.S., Cherkasova E.V. (2006) Rare-earth elements and the genesis of ore mineralization at the Kalgutinskoe tungsten ore field, Gornyi Altai. *Geochem. Int.* 44(5), 508-515.
- Иванова Г.Ф., Максимюк И.Е., Шувалов И.Г., Бессоноков В.В., Боровиков А.А. (1988) Минералого-геохимическая характеристика вольфрамитового оруденения Западной Монголии. *Геология рудных месторождений* **30** (4), 17-29.
- Коростелев П.Г., Гвоздев В.И., Демашов С.Б., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Куксенко В.А., Недашковский А.П., Семеняк Б.И., Синяков Е.Я., Сучков В.И. (1994) Соотношение оловянной и молибденовой минерализации в оловорудных месторождениях Дальнего Востока. *Тихоокеанская геология* (3), 57-71.
- Кужельная Е. В., Дергачев В. Б. (1990) Вертикальная зональность разнотермальных вольфрамовых месторождений Горного Алтая. *Геология и геофизика* (5), 59-67.
- Лузгин Б.Н. (1988) Пространственная модель оруденения Калгутинского рудного района (Горный Алтай). *Советская геология* (8), 94-97.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 239с.
- Попелуев А.А., Бабкин Д.И., Котеков В.И. (2006) Калгутинское комплексное месторождение (Горный Алтай): минералого-геохимическая характеристика, флюидный режим рудообразования. *Геология рудных месторождений* **48** (5), 439-459.
- Попелуев А.А., Рихванов Л.П., Владимиров А.Г., Анникова И.Ю., Бабкин Д.И., Никифоров А.Ю., Котеков В.И. (2008). Калгутинское редкометальное месторождение (Горный Алтай): магматизм и рудогенез. Томск: ТПИ и ИГМ СО РАН, 226 с.
- Рехарский В.И. (1973) Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М., Наука, 267с.
- Родионов С.М., Шнайдер А.А., Романовский Н.П., Гурович В.Г. (2007) Молибденовая минерализация в рудах оловорудного месторождения Тигриное (Приморье, Россия). *Геология рудных месторождений* **49** (4), 321-333.
- Рябчиков И.Д., Рехарский В.И., Кудрин А.В. (1981) Мобилизация молибдена магматическими флюидами в ходе кристаллизации гранитных расплавов. *Геохимия* (8), 1243-1246.
- Салова Т.П., Орлова Г.П., Кравчук И.Ф., Эпельбаум М.Б., Рябчиков И.Д., Малинин С.Д. (1989) К вопросу экспериментального определения коэффициентов распределения молибдена между силикатным расплавом и водно-солевым флюидом. *Геохимия* (2), 267-273.
- Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цюнь О.В., Кононенко Л.В. (1982) Справочник по изотопной геохимии. М.: Энергоиздат, 240 с.
- Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Астрелина Е.И., Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Котлер П.Д. (2011) Состав, флюидный режим и генезис онгонит-эльвановых магма Калгутинской рудно-магматической системы (Горный Алтай). *Геология и геофизика* **52** (11), 1748-1775.
- Сотников В.И., Никитина Е.И. (1971) Молибдено-редкометально-вольфрамовая (грейзеновая) формация Горного Алтая. Новосибирск: Наука, 259 с.
- Стельмаченок К.З. (1995) Условия и факторы формирования Мо-W штокерково оруденения (на примере месторождений Джидинского рудного узла). Диссертация на соискание степени канд. геол.-мин. наук. Улан-Удэ: Бурятский геологический институт, 275 с.
- Тугаринов А.И., Ходаковский И.Л., Жидикова А.П. (1973) Физико-химические условия образования молибденита в гидротермальных урано-молибденовых месторождениях. *Геохимия* (7), 975-984.
- Уайт У., Букстром А.А., Камилли Р.Дж., Ганстер М.В., Смит Р.П., Ранта Д., Стейнлингер Р. (1984) Основные черты происхождения молибденовых месторождений типа Клаймакс. *Генезис рудных месторождений*. (Под ред. Скиннера Б.). М.: Мир, 334-400.
- Уоллес С.Р., Мункастер Н.К., Джонсон Д.С., Маккензи У.Б., Букстром А.А., Сурфейс В.Э. (1973) Многократная интрузия и минерализация месторождения Клаймакс в штате Колорадо. *Рудные месторождения США* (Под ред. Дж. Риджа). М.: Мир, 217-263.
- Ходанович П.Ю. (1995) Молибденово-вольфрамовые месторождения Джидинского рудного поля. *Месторождения Забайкалья* (Под ред. Лаврова Н.П.). М.: Геоинформмарк, 149-163.
- Шокальский С.П., Бабин Г.А., Владимиров А.Г., Борисов С.М. (2000) Корреляция магматических и метаморфических комплексов западной части Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 190 с.
- Berzina A.N., Stein H.I., Zimmerman A., Sotnikov V.I. (2003) Re-Os ages for molybdenite from porphyry Co-Mo and greisen Mo-W deposits of Southern Siberia (Russia) preserve metallogenic record. In *Miner. Explor. and Sustainable Development* (Eds. Eliopoulos). Rotterdam: Millpress, 231-234.
- Borovikov A.A., Borisenko A.S. (2012) Native sulphur in fluid inclusions from quartz ore veins of the W-Mo Kalguta deposit. In *abstracts of ACROFI IV* (Eds. Mernagh T.P. et al.). Brisbane: 9-11.
- Borovikov A.A., Borisenko A.S., Shabalin S.I., Goverdovskiy V.A., Bryanskiy N.V. 2016. Composition and metal contents of ore-forming fluids of the Kalguty Mo-W(Be) deposit (Gorny Altai). *Russian Geology and Geophysics* **57** (4), 507-518.
- Candela P.A., Holland H.D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (2), 373-380.
- Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Korostelev P.G., Semenyak B.I., Sltmann R. (2010) Tin deposits of the Sikhote-Alin and adjacent areas (Russian Far East) and their magmatic association. *J. Aust. Geol. Geophys.* **57**, 777-802.

- Graupner T., Kempe U., Dombon E., Pätzold O., Leeder O., Spooner E.T.C. (1999) Fluid regime and ore formation in the tungsten(-yttrium) deposits of Kyzyltau (Mongolian Altai): evidence for fluid variability in tungsten-tin ore systems. *Chem. Geol.* **154**, 21-58.
- Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thoenen T. (2002) Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Nagra NTB 02-16. Wettingen: National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), also published by Universal Publishers/upublish.com, Parkland, USA, 565 p.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT92: A soft-149 ware package for calculating the standard molal thermodynamic properties 150 of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000° 151 C. *Comput. Geosci.* **18** (7), 899-947.
- Kravchuk I.F., Malinin S.D., Senin V.G., Dernov-Pegarev V.F. (2000) Molybdenum partition between melts of natural and synthetic aluminosilicates and aqueous-salt fluids. *Geochem. Int.* **38** (2), 130-137.
- Kulik D.A., Wagner T., Dmytrieva S.V., Kozakowski G., Hingerl F.F., Chudnenko K.V., Berner U. (2013) GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences* **17**, 1-24.
- Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinricha C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunzec K. (2005) Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 229-243.
- Landtwing M.R., Furrer C, Redmon D.P.B., Pettke T., Guillon G.M., Heinric C.A. (2010). The Bingham Canyon Porphyry Cu-Mo-Au Deposit. III. Zoned Copper-Gold Ore Deposition by Magmatic Vapor Expansion. *Econ. Geol.* **105**, 91-118.
- Moura A., Dória A., Neiva A.M.R., Leal Gomes C., Creaser R.A. (2014) Metallogenesis at the Carris W-Mo-Sn deposit (Gerês, Portugal): Constraints from fluid inclusions, mineral geochemistry, Re-Os and He-Ar isotopes. *Ore Geol. Rev.* **56**, 73-93
- Pirajno F. (2008) The Kalguta Mo-W-Be-Bi Greisen System, Southeastern Altai (Russia) In *Hydrothermal Processes and Mineral Systems* (Ed. Pirajno Franco). Perth: Geological Survey of Western Australia, Springer Science & Business Media, 258-260.
- Pokrovski G.S., Dubessy Jean. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S^{-3} in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298-309.
- Rodionov S.M., Schnaider A.A., Romanovsky N.P., Gurovich V.G. (2007) Molybdenum mineralization in the ores of the Tigriny tin deposit (Primorye, Russia). *Geology of Ore Deposits* **49** (4), 285-296.
- Ruska B.G., Reeda Mark H., Dillesb J.H., Klemmc L.M., Heinrichc C.A. (2004) Compositions of magmatic hydrothermal fluids determinedS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT. *Chem. Geol.* **210**, 173-199.
- Soloviev S.G., Kryazev S.G., Dvurechenskaya S.S. (2017) Geology, mineralization, stable isotope, and fluid inclusion characteristics of the Vostok-2 reduced W-Cu skarn and Au-W-Bi-As stockwork deposit, Sikhote- Alin, Russia. *Ore Geol Rev* **86**, 338-365.
- Wallace S.R., Muncaster N.K., Jonson D.C., MacKenzie W.B., Bookstrom A.A., Surface V.E. (1968) Multiple intrusion and mineralization at Climax, Colorado. In *Ore deposits of the United States, 1933-1967* (Ed. Ridge J.D.). New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 605-640.