

ПЕТРОЛОГИЯ И МЕТАЛЛОГЕНИЯ

УДК 533.4:550.4

СОСТАВ И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ Mo-W(Be)
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛГУТИНСКОЕ (Горный Алтай)

А.А. Боровиков¹, В.А. Говердовский², А.С. Борисенко^{1,3}, Н.В. Брянский⁴, С.И. Шабалин^{1,3}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² ООО «Металлы Алтай», 649002, Горно-Алтайск, просп. Коммунистический, 99, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

⁴ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

На основе результатов исследования флюидных включений установлены некоторые важные особенности флюидного режима формирования редкометалльного Mo-W (Be) месторождения Калгутинское (Горный Алтай). Методами классической термобарогеохимии (крио- и термометрия), а также с помощью современных инструментальных микрозондовых методов исследования вещества (КР-спектроскопия и LA-ICP-MS) изучены флюидные включения в кварце кварц-вольфрамитовых жил (I рудный этап), в кварце специфического образования «кварцевое ядро», или кварцевая линза, а также в кварце пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса (II рудный этап).

Результаты исследования показывают, что кварц-вольфрамитовые жилы Калгутинского месторождения формировались при участии гомогенных восстановленных флюидов, которые имели W-Sb геохимическую специализацию и концентрацию солей до 5.9 мас. %. В состав газовой фазы входили CO₂, N₂ и CH₄. Пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация формировалась при участии окисленных флюидов, которые имели температуру 530—420 °С, среднюю концентрацию солей (до 9.3 мас. %). Газовая фаза этих флюидов имела высокую плотность (до 0.55 г/см³), ее состав определялся CO₂, N₂ и H₂S. Давление минералообразующей среды колебалось от 50 до 25 МПа. Геохимическая специализация окисленных флюидов определялась Cu, Mo, W и S. Продуктивное комплексное грейзеново-жильное Mo-W(Be) оруденение Калгутинского месторождения было сформировано в результате наложения грейзеновой молибденит-халькопиритовой минерализации на минеральные ассоциации более ранних кварц-вольфрамитовых жил.

Окисленные металлоносные флюиды, формировавшие молибденовое оруденение Калгутинского месторождения, характеризуются повышенными концентрациями серы и являются геохимическими аналогами магматических металлоносных рудообразующих флюидов Cu-Au-Mo порфировых месторождений Центрального Алдана, генетически связанных со щелочными массивами. Это позволяет высказать предположение о существенном влиянии мантийного источника на формирование Калгутинской редкометалльной рудно-магматической системы, о чем свидетельствует и изотопный состав серы халькопирита, молибденита и пирита из рудных парагенезисов, укладывающийся в узкий интервал значений $-1.2...+2.9 \delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$ и отвечающий изотопному составу мантийной серы.

Mo-W месторождения, флюидные включения, редокс-потенциал, металлоносные рудообразующие флюиды.

COMPOSITION AND METAL CONTENTS OF ORE-FORMING FLUIDS
OF THE KALGUTY Mo-W(Be) DEPOSIT (Gorny Altai)

A.A. Borovikov, V.A. Goverdovskii, A.S. Borisenko, N.V. Bryanskii, and S.I. Shabalin

Based on results of study of fluid inclusions, we have established the specific fluid regime of formation of the Kalguty Mo-W(Be) deposit (Gorny Altai). Using classical thermobarogeochemistry (cryo- and thermometry) and modern microprobing methods (Raman spectroscopy and LA-ICP-MS), we studied fluid inclusions in samples of quartz of quartz-wolframite veins (ore formation stage I), specific “quartz core” (quartz lens), and pyrite-chalcopyrite-molybdenite paragenesis (ore formation stage II).

The results of study show that the quartz-wolframite veins of the Kalguty deposit formed with the participation of reduced W-Sb-bearing fluids with a salt content of up to 5.9 wt.%. Their gas phase consisted of CO₂,

N₂, and CH₄. Formation of pyrite-chalcopyrite-molybdenite mineralization involved oxidized hot (530–420 °C) fluids with the average salt content of 9.3 wt.%. Their gas phase was of high density (up to 0.55) and consisted of CO₂, N₂, and H₂S. The pressure of the mineral-forming environment varied from 50 to 25 MPa. The fluids contained Cu, Mo, Bi, and S. The productive greisen-vein Mo-W(Be) mineralization of the Kalguty deposit resulted from the superposition of greisen molybdenite-chalcopyrite mineralization on parageneses of earlier formed quartz-wolframite veins.

Oxidized metal-bearing fluids that formed the Mo mineralization of the Kalguty deposit have high contents of S and are geochemical analogs of magmatic metal-bearing ore-forming fluids of the Central Aldan porphyry Cu-Au-Mo deposits, which are genetically related to alkaline massifs. This suggests the significant influence of the mantle source on the formation of the Kalguty rare-metal ore-magmatic system. The same is evidenced from the sulfur isotope composition of chalcopyrite, molybdenite, and pyrite from ore parageneses, falling in the narrow range of $\delta^{34}\text{S}\%$ from -1.2 to +2.9 corresponding to the isotope composition of mantle sulfur.

Mo-W deposits, fluids inclusions, redox potential, metal-bearing ore-forming fluids

ВВЕДЕНИЕ

Редкометалльные грейзеновые Mo-W(Be) месторождения характеризуются комплексным составом руд, в которых молибденит тесно ассоциирует с вольфрамитом в грейзенах или с шеелитом в скарнах. По геохимическому профилю Mo-W(Be) месторождения близки как к Cu-Mo порфировым (Mo, Cu, Bi, Sb, F), так и к Sn-W грейзеновым (W, Sn, Bi, Sb, F, Be) месторождениям, руды которых формируются в разных окислительно-восстановительных условиях. Это указывает на то, что процесс кристаллизации комплексных руд Mo-W месторождений является достаточно сложным и включает в себя черты флюидного режима образования Cu-Mo порфировых и Sn-W грейзеновых месторождений. Физико-химические условия формирования Mo-W(Be) месторождений до сих пор не исследовались достаточно детально, чтобы выявить тонкие различия физико-химических параметров рудообразующих флюидов, при участии которых происходило формирование вольфрамовой и молибденовой минерализации на Mo-W месторождениях. Исследование флюидного режима Mo-W(Be) месторождений, в частности, металлогенности рудообразующих флюидов, представляет несомненный интерес для более полной оценки рудообразующего потенциала продуцирующих их рудно-магматических систем.

Калгутинское Mo-W(Be) месторождение находится в пределах обширной рудной провинции, которая охватывает территорию ЮВ Алтая и СЗ Монголии. В пределах провинции разновозрастное редкометалльное оруденение Mo-W(Be) грейзенового, W-шеелитового, Hg-Sb-W, Cu-Co-W, Sn-W и Sn-S типов закономерно локализуется в виде поясов субширотного простирания [Борисенко и др., 1988, 2004; Говердовский и др., 2005; Borisenko et al., 2007]. Внутри рудных поясов распространение редкометалльного оруденения носит отчетливый узловой характер. Калгутинское Mo-W(Be) месторождение одно из самых крупных в ЮВ Алтае и СЗ Монголии. Это месторождение является наиболее изученным в этом регионе. За время его разведки и эксплуатации определена хронологическая последовательность формирования магматических пород, детально исследованы их петрология и геохимия, а также изучена минералогия редкометалльных руд. Результаты этих исследований изложены в многочисленных публикациях [Баклаков, 1945; Сотников, Никитина, 1971; Дергачев и др., 1981; Дергачев, 1988, 1989, 1990; Морозов, Мельникова, 1984; Морозов, 1986а,б; Лузгин, 1988; Дашкевич и др., 1991; Владимиров и др., 1998, 2001, 2007; Анникова, 2001, 2003; Анникова и др., 2006, 2014; Антипин и др., 2006; Поцелуев и др., 2008; Гусев и др., 2010; Гусев, 2011; Соколова и др., 2011; Соколова, 2014; Sokolova, Smirnov, 2013; и др.]. Все это позволило использовать Калгутинское месторождение в качестве эталонного объекта, на примере которого авторами проведено подробное исследование флюидного режима образования грейзеновых Mo-W(Be) руд.

ГЕОЛОГИЯ И ОРУДЕНЕНИЕ КАЛГУТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Калгутинское месторождение приурочено к одноименному многофазному гранитоидному массиву чиндагатуйского комплекса, прорывающего породы аксайского трахиандезит-дацит-риолитового комплекса раннего девона Калгутинской вулканотектонической депрессионной структуры (рис. 1). Главная интрузивная фаза Калгутинского массива (I фаза, 215 ± 3.2 млн лет) представлена грубозернистыми крупнопорфировыми биотитовыми гранитами (90 % площади массива), содержащими редкие меланократовые шпиры мелкозернистых биотитовых гранодиоритов. В гранитах главной фазы, образуя цепочку, вытянутую в северо-восточном направлении по оси Калгутинского плутона, выделяются штокообразные тела двуслюдяных и мусковитовых лейкогранитов II фазы: штоки Аккольский, Аргамджин-

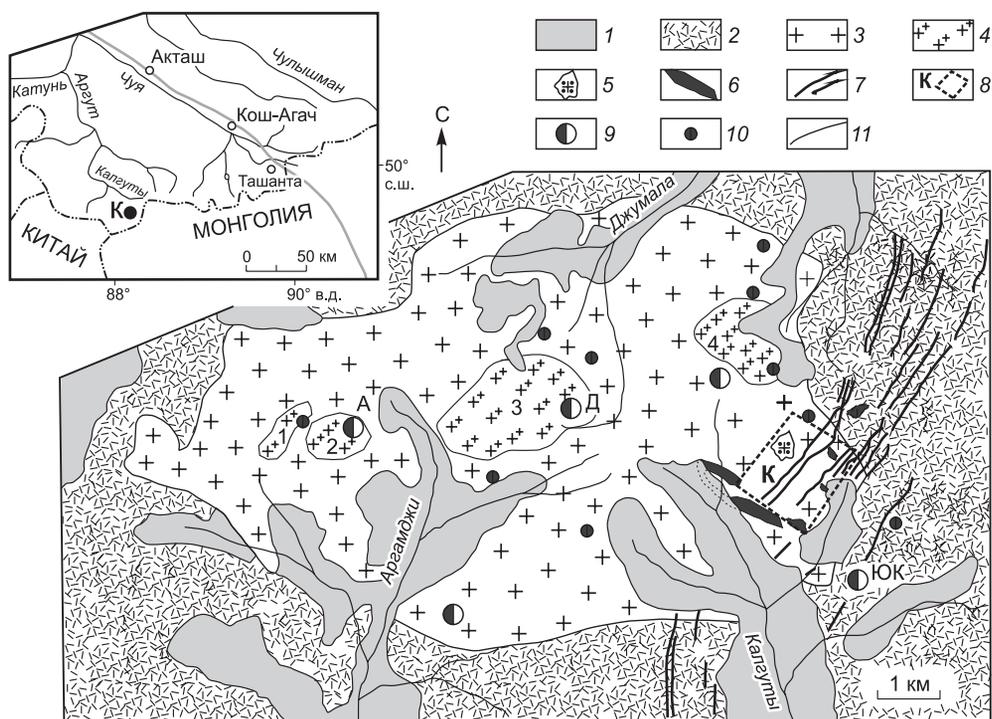


Рис. 1. Схема геологического строения Калгутинской рудно-магматической системы (по данным [Говердовский, 1997] с дополнениями):

1 — четвертичные отложения; 2 — трахиандезит-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, ЮК — Южно-Калгутинское); 10 — мелкие вольфрамовые проявления; 11 — геологические границы.

ский (205.9 ± 2.2 млн лет), Джумалинский (206.6 ± 2.2 млн лет) и Восточный с жильной фацией аплитов и пегматитов (205.4 ± 2.2 млн лет) [Анникова и др., 2014]. Наиболее поздняя III фаза представлена многоимпульсным гранит-порфировым комплексом — штоками гранит-порфиров, дайками микрогранит-порфиров, риолит-порфиров, ультра- и редкометалльных эльванов и онгонитов [Дергачев, Никитин, 1983; Дергачев, 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 Mo-W месторождения формировалась в течение нескольких рудных этапов и представлена следующими минерально-морфологическими типами: флюорит-кварцевый и турмалин-кварцево-грейзеново-жильный, кварцево-жильный вольфрамитовый (гюбнеритовый), грейзеново-штокверковый молибденитовый, близкий к порфировому типу рудных эксплозивных брекчий на Cu-Mo-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).

Первый рудный этап формирования Mo-W(Вe) руд связан с внедрением лейкогранитов II фазы. В это время на Калгутинском месторождении формировалась вольфрамитовая минерализация наиболее крупной рудной жилы № 87 (мощность 0.20—1.8 м, протяженность 320 м, 75 % запасов WO_3 месторождения), а также большинство кварц-вольфрамитовых жил с бериллом с пустотами, выполненными аквамаринном и друзами мориона (жила № 101 и др.). Вероятно, в конце первого этапа произошло образование крупных кварцевых тел в результате заполнения полостей тектонического происхождения темно-серым кварцем-1 внутри консолидированных гранитов I фазы. Одно из таких кварцевых тел в форме линзы протяженностью около 120 м, шириной 25—35 м, вскрыто подземной выработкой и прослежено по вертикали на 80 м (штольня 19, штрек 2; рис. 2). Контакт кварцевой линзы отчетливо срезает кварц-вольфрамитовую жилу № 101, при этом в кварце линзы наблюдаются фрагменты жилы № 101.

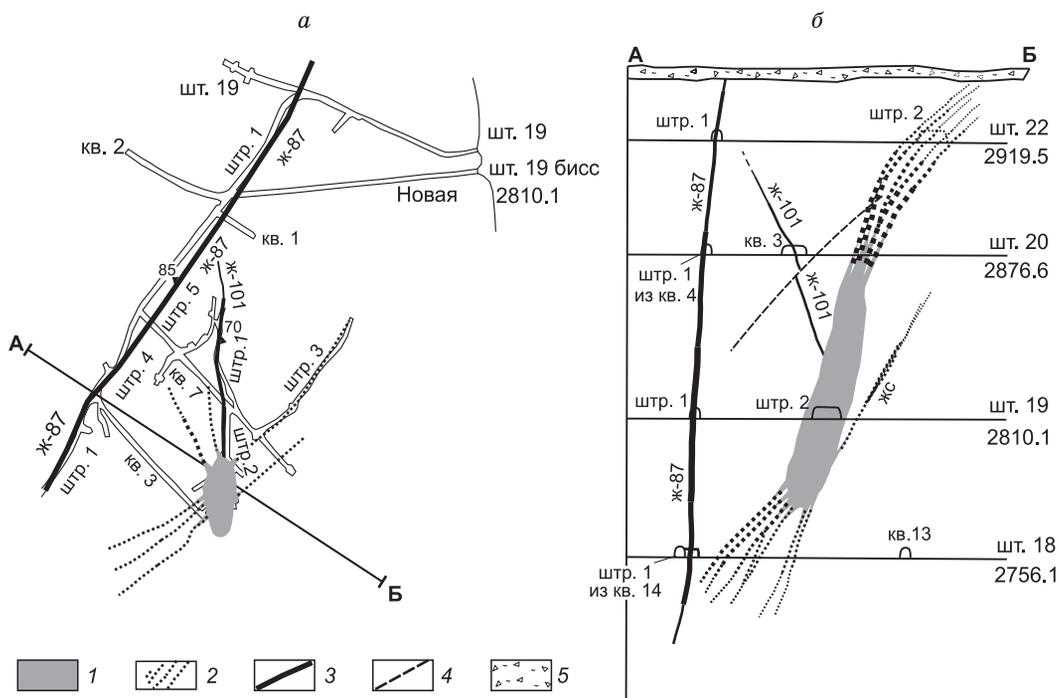


Рис. 2. План штольни № 19 (а) и разрез по линии А—Б (б).

Тело кварцевой линзы (1); пирит-халькопирит-молибденитовые жилы (2); рудные жилы с вольфрамитом (3); тектонические нарушения (4); четвертичные отложения (5). На плане и разрезе показаны контуры горных выработок, их названия и номера, а также указана абсолютная высота штолен (м); шт. — штольня, штр. — штрек, кв. — квершлаг, ж. — жила.

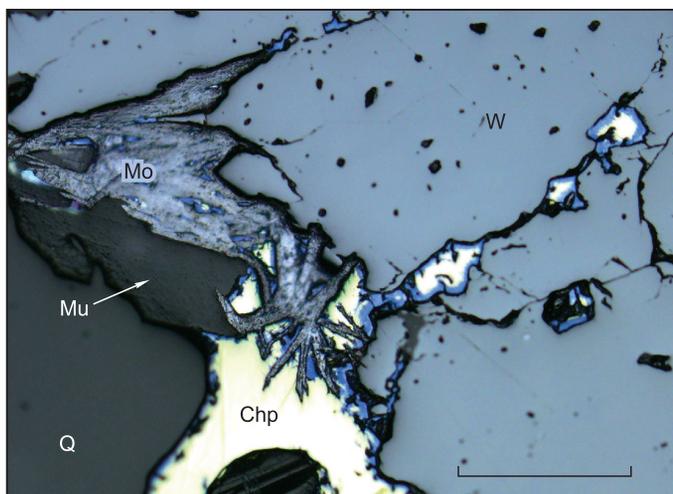
Зальбанды линзы в некоторых участках выполнены крупнокристаллическим микроклином с бериллом. Следует отметить, что существенно кварцевые и кварц-калишпатовые тела типичны для молибден-порфировых месторождений [Сотников и др., 1977].

Второй рудный этап связан с первым импульсом редкометалльного гранит-порфирового магматизма. В его ходе произошло образование пирит-халькопирит-молибденитовой минерализации, которая отчетливо накладывается на кварц линзы и ранние минеральные ассоциации кварцево-жильного вольфрамитового типа. В кварцевой линзе этот рудный парагенезис образует прожилки (кварц-2), нитевидные просечки, розетки и гнезда молибденита в тесной ассоциации с мусковитом и халькопиритом. Пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация кварцевых жил, развивающихся из тела кварцевой линзы вверх и вниз и сопровождающихся грейзеновыми оторочками, также относится к минеральному парагенезису рудного второго этапа (шт. 18, кв. 3, шт. 20, 22, штр. 1; см. рис. 2). В их грейзеновых оторочках присутствуют те же минералы, что и в жилах, а также отмечается сульфосольная минерализация Bi, Pb, Cu. В результате того же импульса гранит-порфирового магматизма, имевшего эксплозивный характер [Дашкевич и др., 1991; Поцелуев и др., 2008], в ходе второго этапа была образована грейзеново-штокверковая пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация проявления Молибденный шток, грейзеново-прожилково-штокверковая минерализация в гранитах I, II, III участков Калгутинского месторождения и кварцевые жилы с исключительно пирит-халькопирит-молибденитовой рудной минерализацией. Содержание Mo в штокверке на верхних горизонтах Калгутинского месторождения (уч. II, шт. 20, 22) составляет 0.06—0.08 %, с глубиной содержание уменьшается до 0.03—0.04 % (шт. 18). Молибденитовое штокверковое оруденение вместе с жильным увеличивают концентрацию молибдена в горной массе некоторых участков Калгутинского месторождения до 0.09 мас. %.

Комплексное грейзеново-жильное халькопирит-молибденит-вольфрамитовое оруденение, наиболее ярко представленное минеральными ассоциациями № 87, образовано в результате наложения молибденитовой минерализации на кварц-вольфрамитовые жилы. В кварц-вольфрамитовых жилах пирит-халькопирит-молибденитовая (с обильным мусковитом) минеральная ассоциация развивается в зальбандах, проникает в жильный кварц, вольфрамит и берилл по трещинам катаклаза (рис. 3). В пустотах с молибденитом часто ассоциируют новообразованные водяно-прозрачные кристаллики берилла и тонкоигольчатого вольфрамита. В массивном жильном кварце молибденит формирует такие же агрегаты, как и в кварцевой линзе, — розетки, листочки, нитевидные просечки. Возраст молибденитовой минерализа-

Рис. 3. Фрагмент крупного кристалла вольфрамита (W), в котором по трещинам дробления развивается халькопирит (Chp), молибденит (Mo) и мусковит (Mu), серое — кварц (Q).

Жила № 87, аншлиф, длина линейки 400 мкм.



ции Молибденового штока соответствует $208\text{--}206 \pm 8$ млн лет по датировкам, полученным К-Аг методом [Морозов, 1986а].

В ходе **третьего рудного этапа** кварц-вольфрамитовые (\pm молибденит и берилл) жилы претерпевают подновление в результате последующих импульсов внедрения эльванов и онгонитов: в составе жил устанавливается мелкозернистый кварц, который залечивает трещины в раннем крупнозернистом кварце, катаклазированный берилл цементируется флюорит-топазовым грейзеном. Выделяются не меньше трех генераций флюорита (I, II, III), которые характеризуются разнообразной окраской и оттенками (фиолетовый, зеленый, голубой), а также распределением и концентрацией в них редких земель [Говердовский, 1997]. Заключительный **четвертый рудный этап** наиболее масштабно представлен на Южно-Калгутинском проявлении, которое располо-

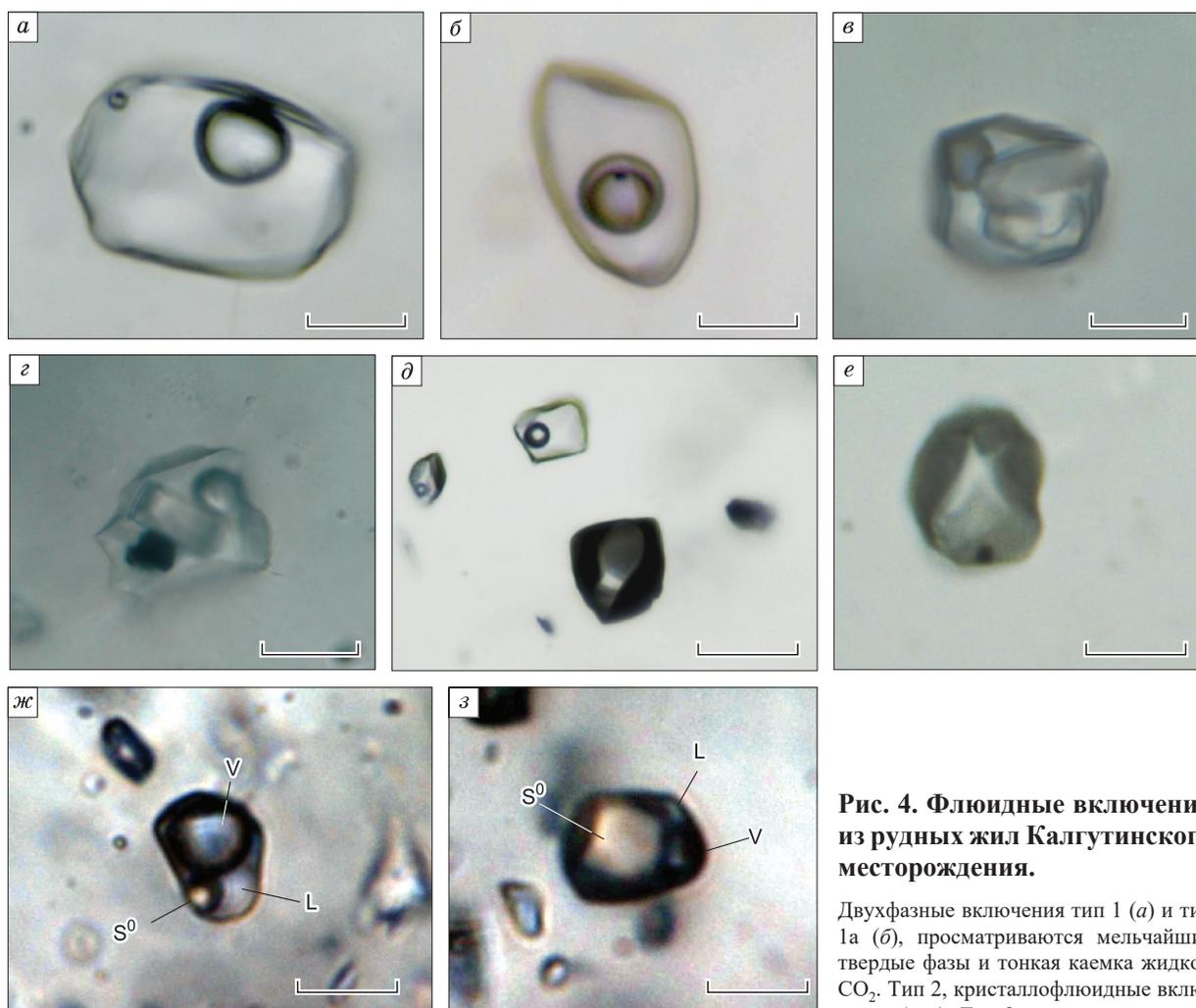


Рис. 4. Флюидные включения из рудных жил Калгутинского месторождения.

Двухфазные включения тип 1 (а) и тип 1а (б), просматриваются мельчайшие твердые фазы и тонкая каемка жидкой CO_2 . Тип 2, кристаллофлюидные включения (в, з). Тип 3, газовые включения

(д, е). Тип 4, флюидные включения с самородной серой в качестве твердой фазы (ж, з), V — газовая фаза, L — водно-солевой раствор, S^0 — самородная сера. Длина линеек 10 мкм.

жено среди вулканитов аксайской свиты в кровле интрузивного тела биотитовых гранитов. Здесь также выявлены дайки и мелкие штоки микрогранит-порфиров. Оруденение характеризуется низкотемпературным парагенезисом ферберит-флюорит-кварцевых жил (мощностью 0.2—1.4 м) с сидеритом и сульфидами в ореоле березитов. На Калгутинском месторождении **четвертый рудный этап** проявился в образовании флюорит-карбонат-кварцевых прожилков, пересекающих кварцевые жилы ранних этапов и рудную минерализацию кварцевой линзы. Выделяются две минеральные ассоциации: кварц-флюорит (\pm топаз)-кальцитовая, иногда с сидеритом и анкеритом, и кварц-пиритовая. Продуктивной рудной нагрузки они не содержат. Главное промышленное значение на Калгутинском месторождении имеет своеобразное молибденовое оруденение, сопровождающееся грейзенизацией, и Mo-W(Вe) комплексные руды, сформированные в течение первого и второго рудных этапов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Методами термобарогеохимии были изучены флюидные включения в кварце минеральных парагенезисов первого и второго рудных этапов. Кварц рудного первого этапа (кварц-1) представлен образцами кварц-вольфрамитовых жил (без молибденита) № 101 (обр. № 8-2014, шт. № 19) и № 201 (Западная Калгута, поверхность, обр. К-149) и образцами «безрудного» кварца из кварцевой линзы (обр. 2-2014, шт. № 19). Кварц рудного второго этапа (кварц-2) представлен образцами пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса (без вольфрамита) с мусковитом из кварцевой линзы (обр. 2/1-2014), образцами пирит-халькопирит-молибденитовых кварцевых жил (шт. № 20, обр. К-299 и шт. № 15, жила № 69-70, обр. К-371) и образцами комплексной халькопирит-молибденит-вольфрамитовой с бериллом жилы № 87 (шт. № 18, кв. 1, обр. К-197).

Методы. Водно-солевые растворы флюидных включений в кварце гидротермальных жил Калгутинского месторождения были исследованы методами крио-, термометрии (микротермокамера THMSG-600 фирмы «Linkam» с диапазоном измерений $-196...+600$ °С, ИГМ СО РАН). Оценка температуры минералообразования была проведена на основании исследования изотопного состава серы в минеральных парах молибденит-халькопирит из образцов грейзеновых жил с использованием известной зависимости изотопного состава серы в минеральных сульфидных парах от температуры их кристаллизации [Соботович и др., 1982]. Исследование изотопного состава серы проведено в лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ СО РАН. Давление гетерофазных минералообразующих флюидов Калгутинского месторождения было оценено по температуре минералообразования и значениям общей концентрации солей в растворах флюидных включений, гомогенизовавшихся в жидкую фазу, с использованием результатов изучения состояния водно-солевой системы NaCl—H₂O при высоких температуре и давлении [Sourirajan, Kennedy, 1962].

Изучение состава газовой фазы и определение отдельных твердых фаз включений проводилось методом КР-спектроскопии при помощи спектрометра JobinYvon LabRAM HR800 (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Для идентификации отдельных дочерних фаз в многофазных включениях использовалась известная база КР-спектров RRUFF (<http://rruff.info/>). Элементный состав индивидуальных включений исследовался методом LA-ICP-MS анализа, для чего использовался квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS NexION 300D в сочетании с системой лазерной абляции New Wave UP 213 (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск). Анализ производился на широкий круг элементов: Na, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr, Mo, Sn, Sb, Cs, W, Pb. Для оценки содержаний этих элементов во включениях в качестве внешнего стандарта использовалось стекло NIST 612, внутренним стандартом служил Na.

Для оценки в составе включений концентрации Na, который был принят за внутренний стандарт, в растворах флюидных включений была определена общая концентрация солей методом криометрии (табл. 1). Затем концентрация Na в растворах двухфазных включений рассчитывалась и корректировалась с учетом отношений абсолютных количеств элементов (Na, K, Cs), преобладающих в растворе, вычисленных по данным LA-ICP-MS анализа [Borisenko et al., 2004].

Коррекция концентрации Na. Если солевой раствор имеет низкую концентрацию, методом криометрии может быть установлена только общая концентрация солей в мас. % эквивалента NaCl [Ермаков, 1972; Борисенко, 1982; Реддер, 1987]. Количественные соотношения солей в растворах флюидных включений остаются неизвестными. Эта неопределенность может вносить существенные погрешности в результаты LA-ICP-MS анализа флюидных включений, растворы которых могут представлять собой сложные водно-солевые системы. Так как данные LA-ICP-MS анализа прямо пропорциональны абсолютным количествам элементов, выявленных в составе флюидных включений, появляется возможность скорректировать концентрацию Na, зная общую концентрацию солей в растворе. Алгоритм коррекции концентрации Na может быть следующим: 1) вычисляются количества солей (хлоридов в данном случае), эквивалентные абсолютному содержанию преобладающих во включении металлов (по

Таблица 1.

**Результаты термометрических исследований флюидных включений
в кварце рудных жил Калгутинского месторождения**

| № образца | Рудный этап | $T_{эвт}, ^\circ\text{C}$ | $T_{гом}, ^\circ\text{C}$ | $T_{пл. льда}, ^\circ\text{C}$ | Общ. конц., мас. % экв. NaCl | $T_{гом. CO_2}, ^\circ\text{C}$ |
|-----------|-------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| K-149 | I | -22...-23 | 190—187 | -3...-2.4 | 5.0—4.0 | — |
| 8-2014 | I | -21...-25 | 160—140 | -3.5...-3.2 | 5.8—5.3 | — |
| 2-2014 | I | -21...-22 | 185—180 | -6.5...-6.3 | 9.8—9.5 | — |
| K-197 | I + II | -22...-23 | 170—160 | -3.4...-3.6 | 5.5—5.9 | — |
| K-299 | II | -22...-23 | 210—205 | -6.1...-5.5 | 9.3—8.6 | 30.8—28.1 |
| K-371 | II | -22...-23 | 220—218 | -4.1...-3.9 | 6.6—6.3 | 30.1—29.0 |
| 2/1-2014 | II | -21...-22 | 255—246 | -4.9...-4.5 | 7.8—7.2 | 30.1—29.2 |

Примечание. Исследование проведено методом крио- и термометрии в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск.

данным LA-ICP-MS), которые могут входить в состав солей, и затем вычисляется их сумма; 2) полученная сумма концентрации солей нормируется к общей концентрации солей в растворе по данным криометрии; 3) вычисляется концентрации хлоридов в растворе включения и концентрация металла, избранного в качестве внутреннего стандарта. Необходимо оговориться, что при таком подходе Na можно называть «внутренним стандартом» с определенной долей условности, так как его концентрация прямо не определяется по данным стороннего метода.

ПЕТРОГРАФИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Флюидные включения в кварце рудных жил Калгутинского месторождения по своему фазовому составу могут быть разделены на следующие типы:

тип 1 — двухфазные флюидные водно-солевые включения, содержащие преимущественно солевой раствор и подчиненное количество газа, в этих включениях присутствуют одна-две мельчайшие непрозрачные и прозрачные твердые фазы, которые флотируются пузырьком газа либо прилипают к поверхности вакуоли (рис. 4, а);

тип 1а — трехфазные флюидные водно-солевые включения, содержащие преимущественно солевой раствор, газовый пузырек, в котором видна каемка жидкой CO_2 (см. рис. 4, б);

тип 2 — кристаллофлюидные включения, содержащие порцию водно-солевого раствора, газ и ксеногенные прозрачные анизотропные твердые фазы. Наблюдается присутствие рудных непрозрачных фаз (см. рис. 4, в, з);

тип 3 — газовые включения с CO_2 разной плотности и небольшой порцией водно-солевого раствора. Могут содержать мелкие твердые фазы (см. рис. 4, д, е);

тип 4 — особый тип флюидных включений, содержащих в качестве твердой дочерней или ксеногенной фазы самородную серу (см. рис. 4, ж, з) [Борисенко, Боровиков, 2012; Borovikov, Borisenko, 2012].

Двухфазные флюидные включения (тип 1) в изобилии насыщают кварц вольфрамитовых жил (жилы № 101 и 201) и кварц кварцевой линзы. Остальные типы включений не характерны для кварца изученных минеральных парагенезисов первого рудного этапа. Двухфазные флюидные включения (тип 1) также постоянно наблюдаются в кварце комплексных халькопирит-молибденит-вольфрамитовых жил с бериллом, ассоциирующим с вольфрамитом. В кварце пирит-халькопирит-молибденитовых жил преобладают флюидные включения с CO_2 (тип 1а и 3), широко распространены кристаллофлюидные включения (тип 2), а также обычны флюидные включения с самородной серой (тип 4). В кварце-2 из кварцевой линзы, который образует парагенезис с молибденитом, халькопиритом и мусковитом, наблюдается та же ассоциация флюидных включений, что и в пирит-халькопирит-молибденитовых жилах. Фазовый состав флюидных включений говорит о том, что в ходе первого рудного этапа минералообразующие флюиды характеризовались гомогенным жидким состоянием, а минералообразование в течение второго рудного этапа проходило на фоне интенсивной гетерогенизации минералообразующих флюидов с обособлением плотной газообразной фазы, а также твердых минеральных фаз.

ТЕРМО- И КРИОМЕТРИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Двухфазные флюидные включения (тип 1) в кварц-вольфрамитовых жилах первого рудного этапа (жилы № 101 и 201) и в «безрудном» кварце-1 кварцевой линзы гомогенизируются при температурах 190—140 °С, плавление эвтектик растворов происходит при -25...-21 °С, общая концентрация солей в растворах включений колеблется от 4.0 до 9.8 мас. % в экв. NaCl. Газовая фаза обладает малой плотнос-

тью, признаков ее сжижения не наблюдается. Флюидные включения (тип 1а) в кварце из пирит-халькопирит-молибденитовых жил и в кварце-2 из кварцевой линзы гомогенизируются при температурах 205—255 °С, имеют общую концентрацию солей от 9.3 до 6.3 мас. % в экв. NaCl и характеризуются температурами плавления эвтектик –21...–23 °С. Газовая фаза этих включений содержит CO₂ высокой плотности (0.5—0.55 г/см³). Температура плавления CO₂ составляет величину –58...–59 °С. Гомогенизация углекислоты происходит в жидкую фазу при температуре от 30.8 до 28.1 °С. Двухфазные включения в кварце из комплексной халькопирит-молибденит-вольфрамитовой с бериллом жилы гомогенизируются при температурах 170—160 °С, имеют общую концентрацию солей от 5.9 до 5.5 мас. % в экв. NaCl и характеризуются температурами плавления эвтектик –21...–23 °С. Газовая фаза включений не испытывает сжижения при глубоком охлаждении и является малоплотной.

Температура и давление. Температуры гомогенизации флюидных включений 205—255 °С в кварце грейзеновых минеральных парагенезисов с молибденитом и халькопиритом не отвечают реальным температурам минералообразования. Поэтому авторами была предпринята попытка оценить возможную температуру минералообразования по известной зависимости от температуры значений коэффициента фракционирования изотопов серы между совместно кристаллизующимися минералами [Соботович и др., 1982]. Изотопный состав серы был исследован в минеральной паре халькопирит—молибденит из нескольких образцов грейзеновых жил с пирит-халькопирит-молибденитовой минерализацией. По данным этого исследования, значение δ³⁴S ‰ для молибденита составляет –0.02...+2.78, для халькопирита –0.82...+1.51, а значение 10³lnα для соответствующих минеральных пар, где α — коэффициент фракционирования для ³⁴S между молибденитом и халькопиритом, колеблется от 0.4 до 1.3. Согласно экспериментальным данным Фридмана и О’Нила [Friedman, O’Neil, 1977], такие коэффициенты фракционирования изотопов серы между молибденитом и халькопиритом соответствуют их совместной кристаллизации при температуре 530—420 °С. Попутно был проанализирован изотопный состав серы в пирите из кварц-вольфрамитовых, пирит-халькопирит-молибденитовых и комплексных кварц-вольфрамит-молибденитовых жил и зон грейзенизации в гранитах. По результатам анализа, значение δ³⁴S ‰ пирита находится в интервале –1.2...+2.90, что вместе с данными изотопного состава серы молибденита и халькопирита указывает на гомогенный, мантийный источник серы сульфидов Калгутинского месторождения.

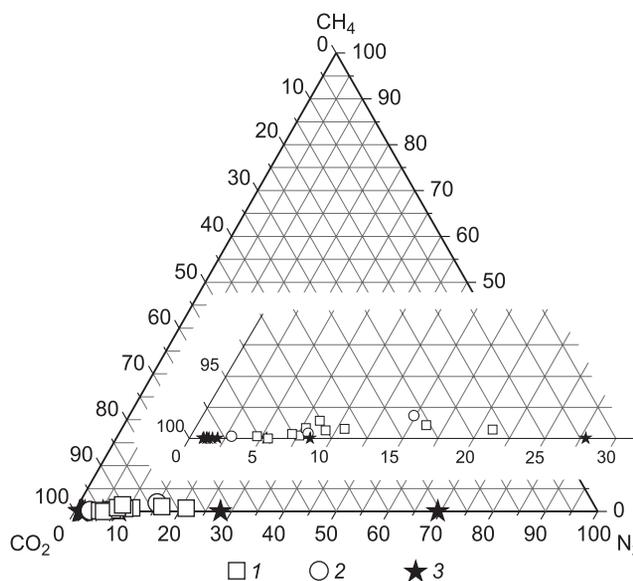
Экспериментальные данные по поведению водно-солевой системы NaCl—H₂O при высоких температурах и давлении позволяют оценить давление минералообразования, учитывая гетерофазное состояние флюидов и известную концентрацию солей в водно-солевой флюидной фракции [Sourirajan, Kennedy, 1962]. По этим данным, без учета присутствия CO₂, можно утверждать, что при температурах 530—420 °С и общей концентрации солей 9.3 до 6.3 мас. % в жидкой фракции флюида, равновесие между газообразной и жидкой фракциями в гетерофазном флюиде могло быть реализовано при давлении от 50 до 25 МПа. Наши данные термометрического изучения флюидных включений в целом согласуются с опубликованными в разные годы результатами Г.Ф. Ивановой и др. [1988, 2006], А.А. Поцелуевым и др. [2006а,б], Е.Н. Соколовой и др. [2011].

КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Газовая фаза флюидных включений в «безрудном» кварце из кварцевой линзы содержит (в мольных % здесь и далее) CO₂ (96.9—83.1), N₂ (14.8—2.9), CH₄ (1.8—0.2) и H₂S (0.2—0), газовая фаза флюидных включений из кварца кварц-вольфрамитовой жилы № 101 характеризуется идентичным составом — CO₂ (95.1—82.8), N₂ (20.9—4.7), CH₄ (1.1—0.2) и H₂S (0.3—0), что поддерживает обоснованность нашего предположения о образовании этих объектов в рамках одного рудного этапа, в течение которого минералообразующие флюиды характеризовались низким значением редокс-потенциала. Флюидные включения из кварца-2 пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса (второй рудный этап) в кварцевой линзе содержат в составе газовой фазы CO₂ (99.0—70.3), N₂ (49.2—1.0) и H₂S (2.5—0). Метан в составе газовой фазы отсутствует. Таким образом, рудообразующие флюиды первого и второго рудных этапов, при участии которых образовались соответственно кварц-вольфрамитовое и молибденовое оруденения, характеризуются различным составом газовой фазы (рис. 5).

В КР-спектрах солевых растворов двухфазных флюидных включений в кварце вольфрамитовой жилы № 101 присутствуют H₃BO₃ и HCO₃[–], о чем свидетельствуют соответственно спектральные линии 877 и 1017 см^{–1}. В растворах флюидных включений в кварце пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса, кроме H₃BO₃ и HCO₃[–], выявлено присутствие аниона SO₄^{2–} (спектральная линия 982 см^{–1}). Изучение методом КР-спектроскопии твердых фаз в кристаллофлюидных и флюидных включениях показало присутствие среди них мусковита, плагиоклаза, тайниолита KLiMg₂Si₄O₁₀F₂, флюорита, цуниита Al₁₃Si₅O₂₂(OH,F)₁₈Cl, а также молибденита и халькопирита во включениях в кварце молибденит-халькопиритовых жил и вольфрамитовых во включениях в кварце жил с вольфрамитом.

Рис. 5. Состав газовой фазы флюидных включений в кварце кварц-вольфрамитовых жил № 101 и 201 (1), в безрудном кварце из кварцевой линзы (2), в кварце пирит-халькопирит-молибденитовых жил и того же минерального парагенезиса из кварцевой линзы (3).



Особого внимания заслуживает факт обнаружения методом КР-спектроскопии самородной серы в качестве твердой фазы в составе флюидных включений в кварце пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса, где они ассоциируют с газовыми включениями, содержащими жидкую CO_2 , а также твердые фазы халькопирита и молибденита [Боровиков и др., 2014]. Полная гомогенизация газовых включений с самородной серой в газовую фазу происходит после сублимации серы при 482—489 °С.

Газовая фаза флюидных включений, содержащих самородную серу, представлена CO_2 (96.8—86.9), H_2S (13.1—3.2) и следами N_2 . В водно-солевых растворах этих включений обнаружены растворенные газы CO_2 и H_2S , а также SO_4^{2-} и HS^- . Присутствие в рудах Калгутинского месторождения минералов, где сера находится в различных валентных состояниях (ангидрит, самородная сера, сульфиды), указывает на изменения значения окислительно-восстановительного потенциала и кислотности—щелочности рудообразующих флюидов в ходе второго рудного этапа.

РЕЗУЛЬТАТЫ LA-ICP-MS АНАЛИЗА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Методом LA-ICP-MS анализа удалось исследовать лишь относительно крупные двухфазные включения (не менее 20 мкм), относящиеся к типам 1 и 1а, без явных признаков присутствия ксеногенных минеральных фаз (табл. 2). По данным LA-ICP-MS анализа флюидных включений, основными компонентами их растворов являются Na, K, Ca и Cs. В составе включений на качественном уровне постоянно выявлялось присутствие Cl, F и S. Высокий положительный коэффициент парной корреляции (1.0—0.7) Na, K и Cl с Cs указывает на то, что Cs входит в состав основных солевых компонентов раствора флюидных включений. Повышенное содержание Cs в составе растворов двухфазных включений и отсутствие в них достаточно крупных дочерних твердых Cs-содержащих фаз указывают, что цезий находится в растворах включений в растворенной форме. Следует заметить, что открытие CsCl методом криометрии в растворах включений NaCl и KCl весьма затруднительно, так как температуры плавления эвтектик водно-солевых систем NaCl—KCl— H_2O и CsCl— H_2O довольно близки, соответственно –23.5 и –23.2 °С, а его растворимость значительно превышает растворимость NaCl и KCl [Киргинцев и др., 1972; Борисенко, 1982]. Пересчет результатов LA-ICP-MS на сумму концентраций соответствующих хлоридов показывает, что флюидные включения кварц-вольфрамитовых жил содержат в среднем (в мас. %) NaCl — 2.2; KCl — 0.6; CaCl_2 — 0.7 и CsCl от 1.6 до 1.1 мас. %, а флюидные двухфазные включения в кварце жил с молибденитом и халькопиритом, по результатам расчетов, содержат NaCl — 4.0, KCl — 0.9, CaCl_2 — 1.9 и CsCl от 1.6 до 0.01 мас. %.

Двухфазные флюидные включения в кварц-вольфрамитовых жилах, при колебании общей концентрации солей в составе их растворов от 5.8 до 4.0 мас. %, в качестве главных петрогенных элементов содержат (среднее в мас. %) Na (0.6), Cs (1.0), K (0.4), B (0.15) и Cl (качественное определение). Главные рудные элементы этих включений представлены (среднее в г/т) W (240), Sb (410), Sn (100). Отмечено также присутствие Rb (570), Sr (11), Fe (85), Pb (13), Mn (20), концентрации Cu, Mo и S были ниже предела обнаружения (см. табл. 2).

Двухфазные включения в кварце пирит-халькопирит-молибденитовых жил, при колебании общей концентрации солей в составе их растворов от 9.3 до 6.3 мас. %, содержат в качестве главных петрогенных элементов (среднее в мас. % для обр. K-299): Na (1.7), K (0.3), Ca (0.8), B (0.2), Cs (0.6), Mn (0.2), Rb (0.2), Cl (качественное определение). Основными рудными элементами являются (среднее в г/т) Cu (430), Mo (500), W (240), Fe (210) и Bi (110). Из других элементов включения содержат Sn (37), Sb (30), Pb (48) и Sr (7), а также S (качественное определение). Флюидные включения в кварце комплексных

Таблица 2. Концентрации солей, рудных и петрогенных элементов во флюидных включениях в кварце первого и второго рудных этапов формирования Калгутинского месторождения

| Компонент | К-149 (3)* | К-197 (1) | К-371 (11) | К-299 (5) |
|-------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| | I | I + II | II | II |
| NaCl, мас. %** | $\frac{3.6-1.2***}{1.6}$ | 3.6 | $\frac{5.8-1.8}{3.5}$ | $\frac{7.3-3.2}{5.1}$ |
| KCl | $\frac{1.5-0.1}{0.8}$ | 0.2 | $\frac{2.7-0.8}{1.0}$ | $\frac{1.0-0.2}{0.6}$ |
| CaCl ₂ | $\frac{1.5-0.3}{0.9}$ | 0.3 | $\frac{4.6-0.04}{1.9}$ | $\frac{4.1-0}{1.9}$ |
| CsCl | $\frac{1.6-1.1}{1.3}$ | 1.6 | $\frac{0.1-0.003}{0.1}$ | $\frac{2.4-0.7}{1.4}$ |
| Na | $\frac{0.7-0.5}{0.6}$ | 1.4 | $\frac{2.3-1.0}{1.4}$ | $\frac{2.9-1.2}{1.7}$ |
| K | $\frac{0.8-0.03}{0.41}$ | 0.1 | $\frac{1.3-0.02}{0.4}$ | $\frac{0.5-0.1}{0.3}$ |
| Ca | $\frac{0.5-0.1}{0.3}$ | 0.1 | $\frac{1.4-0.03}{0.9}$ | $\frac{1.3-0}{0.8}$ |
| Cs | $\frac{1.2-0.9}{1.0}$ | 1.3 | $\frac{0.2-0.005}{0.06}$ | $\frac{1.9-0.6}{0.6}$ |
| B | $\frac{0.2-0.08}{0.15}$ | 0.3 | — | $\frac{0.4-0.06}{0.2}$ |
| S, г/т | < 6.2 | 70 | — | $\frac{80-40}{58}$ |
| Mn | $\frac{40-0}{20}$ | 610 | $\frac{380-10}{150}$ | $\frac{4560-0}{2230}$ |
| Fe | $\frac{90-80}{85}$ | 20 | $\frac{1020-20}{260}$ | $\frac{310-40}{210}$ |
| Cu | < 36.6 | 60 | $\frac{370-10}{140}$ | $\frac{640-40}{430}$ |
| Rb | $\frac{740-400}{570}$ | 540 | $\frac{740-10}{130}$ | $\frac{3300-1430}{2210}$ |
| Sr | $\frac{12-10}{11}$ | 60 | $\frac{40-0}{12}$ | $\frac{30-0}{7}$ |
| Mo | < 9.2 | 320 | $\frac{70-10}{27}$ | $\frac{930-330}{500}$ |
| Sn | $\frac{120-80}{100}$ | < 1.7 | $\frac{120-0}{23}$ | $\frac{170-0}{37}$ |
| Sb | $\frac{640-180}{410}$ | 140 | $\frac{90-0}{30}$ | $\frac{100-0}{30}$ |
| W | $\frac{310-170}{240}$ | 1160 | $\frac{150-0}{47}$ | $\frac{550-80}{240}$ |
| Pb | < 0.7 | 40 | $\frac{450-0}{52}$ | $\frac{150-0}{48}$ |
| Bi | < 0.2 | < 0.2 | $\frac{40-0}{8}$ | $\frac{470-0}{110}$ |

* В скобках указано количество изученных флюидных включений.

** Указаны расчетные концентрации основных солевых компонентов.

*** Над чертой — интервал значений, под чертой — среднее значение, прочерк — элемент не определялся, знак «меньше» указывает на возможное присутствие элемента в концентрации ниже приведенного предела обнаружения. Анализ выполнен методом LA-ICP-MS в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск.

жил (№ 87) характеризуются близкими концентрациями основных петрогенных элементов (среднее в мас. %) Na (1.4), Cs (1.3), K (0.1), Ca (0.1), B (0.3), Rb (0.2), Mn (0.2). По содержанию главных рудных элементов эти включения также близки к флюидным включениям в кварце пирит-халькопирит-молибденитового парагенезиса и содержат повышенные концентрации Mo (до 320), Cu (60), S (70), Pb (40), но обогащены Sb (140) и W (1160), что может объясняться мобилизацией вещества более раннего кварцевольфрамитового минерального парагенезиса.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На Калгутинском Mo-W месторождении установлена последовательность рудообразования, обратная той, которая обычно наблюдается на других редкометалльных месторождениях, где образование молибденовой минерализации всегда происходит раньше вольфрамовой. Примерами месторождений со «стандартной» последовательностью рудообразования являются: Sn-W(Mo) месторождения Тигриное, Хрустальное, Лазурное, Солнечное в Приморском крае; Mo-W месторождения Джидинское и Мало-Ойнгорское в Забайкалье (Россия); Акмая, Каптар и Богутинское в Казахстане; Коймакс в Колорадо (США) и многие другие [Уоллес и др., 1973; Уайт и др., 1984; Стельмаченок, 1995; Ходанович, 1995; Родионов и др., 2007; Gonevchuk et al., 2010]. Эта необычная последовательность минералообразования выделяет Калгутинское месторождение из общего ряда и требует комментария. Крупные Mo-W месторождения часто образованы несколькими уровнями Mo-W оруденения, формирование которых связано с разными ритмами магматической и гидротермальной активности. Примером этому может являться месторождение Клаймакс (Колорадо, США), на котором наблюдаются три таких уровня, расположенных один над другим. Каждый уровень формирует пара штокверковых рудных тел с резко различным соотношением MoS_2/WO_3 . В каждом отдельном рудном теле фиксируется более раннее образование молибденовой минерализации. Учитывая эти данные, можно высказать гипотезу, что наложение пирит-халькопирит-молибденитовой минерализации на кварц-вольфрамитовые жилы, наблюдаемое на Калгутинском месторождении и служащее основой для вывода об «обратной» последовательности рудообразования, могло быть вызвано совмещением продуктов двух или более таких ритмов рудообразования с обычной для Mo-W месторождений последовательностью кристаллизации минералов. Из этого вытекает допущение, что на Калгутинском месторождении возможно существование не одного, а двух и более уровней Mo-W оруденения по аналогии с месторождением Клаймакс. Альтернативной гипотезой, объясняющей необычную последовательность образования руд Калгутинского месторождения, может служить предположение о своеобразии развития редкометалльного магматизма и связанных с ним процессов формирования редкометалльного оруденения в пределах Горного Алтая по сравнению с другими рудными провинциями мира.

Результаты исследования флюидных включений в кварце минеральных парагенезисов вольфрамитовых и молибденитовых руд Калгутинского месторождения показывают существенные различия физико-химических параметров их формирования. Кварц-вольфрамитовая минерализация была образована при участии восстановленных флюидов, о чем свидетельствует присутствие в составе газовой фазы флюидных включений метана. Эти флюиды характеризовались гомогенным агрегатным состоянием, хлоридным составом (NaCl и CsCl) и умеренной концентрацией солей. Плотность газовой фазы флюидов, формировавших кварц-вольфрамитовые жилы, была незначительной. Металлоносность этих флюидов определялась повышенными концентрациями W, Sb, Sn и отсутствием значимых концентраций Cu, Mo и S. Пирит-халькопирит-молибденитовая минерализация формировалась при участии гетерофазных окисленных сульфатно-карбонатно-хлоридных флюидов средней концентрации, газовая фаза которых характеризовалась высокой плотностью и содержала CO_2 с примесью N_2 и H_2S . Высокое значение редокс-потенциала этих флюидов, близкое к сульфат-сульфидному равновесию, подтверждается присутствием во флюидных включениях твердых сульфидных фаз (молибденит и халькопирит) и аниона SO_4^{2-} в солевом растворе. Металлоносность окисленных флюидов, при участии которых образовывался этот минеральный парагенезис, определялась высокими концентрациями Mo, Cu, Bi и S. Повышенные концентрации Mn, W, Fe, Pb и других рудных элементов в составе флюидов второго рудного этапа, вероятно, связаны с интенсивным заимствованием этих элементов из ранних рудных минеральных ассоциаций первого рудного этапа.

В недавнее время авторами получены новые данные о составе рудообразующих флюидов Cu-Mo-Au порфировых месторождений Центрального Алдана (Самолазовское и Рябиновое), генетически связанных со щелочными массивами [Дашкевич и др., 2012]. Рудообразующие флюиды этих месторождений имеют хлоридно-карбонатно-сульфатный состав и являются окисленными. Во флюидных включениях в кварце и флюорите из руд Самолазовского и Рябинового месторождений также установлено присутствие S^0 , H_2S , разнообразных твердых фаз сульфатного состава (ангидрит, тенардит, нахколит, сингенит, барит, гексагидрит, цианохлорит, натрохальцит, рамсбекит и многие другие) и растворимых форм (SO_4^{2-} , HS^- , SO_3^{2-}) [Borisenko et al., 2015; Borovikov et al., 2015]. Окисленное состояние и высокое содержание серы во флюидных включениях в виде S^0 , H_2S , сульфидов, ангидрида и аниона SO_4^{2-} позволяет рассматривать рудообразующие флюиды, формировавшие молибденовое оруденение Калгутинского месторождения, как геохимические аналоги рудообразующих хлоридно-карбонатно-сульфатных флюидов Cu-Au(Mo) порфировых месторождений Центрального Алдана, генетически связанных со щелочными массивами. Участие таких флюидов в образовании руд Калгутинского месторождения может быть связано с привнесом мантийного вещества (высококальциевых водных флюидов мантийного генезиса) и процессами мантийно-корового взаимодействия, протекавших на определенных этапах развития редко-

металльной Калгутинской рудно-магматической системы [Анникова, 2003; Владимиров и др., 2007; Соколова и др., 2011].

При формировании рудной минерализации Молибденового штока значительную роль играл механизм взрывного типа, сопровождавшийся мощным газовым прорывом в пределах тектонически ослабленных зон, на что указывают морфология и ряд особенностей, сохранившихся от замещения реликтов гранит-порфиров [Сотников, Никитина, 1971]. Этот процесс сопровождался изменением флюидного давления и явлениями гетерогенизации рудообразующих флюидов в ходе второго рудного этапа, что типично для формирования Cu-Мо порфировых руд. Несмотря на это, флюидный режим образования молибденитовой минерализации на Калгутинском месторождении не совсем аналогичен ходу развития процесса рудообразования на Cu-Мо-порфировых месторождениях, который выражается в гетерогенизации сверхкритических рудообразующих флюидов в зоне рудоотложения и появлении газообразной и высококонцентрированной хлоридной водно-солевой флюидных фракций [Ulrich, Günther, 2001; Landtwing et al., 2005]. При формировании пирит-халькопирит-молибденитового минерального парагенезиса на Калгутинском месторождении гетерогенизация рудообразующих флюидов не приводила к образованию высококонцентрированной водно-солевой флюидной фракции. Такой характер протекания процесса мог реализовываться, если *PT*-параметры гетерофазного флюида были близки к критическим, а тренд их изменения в ходе рудоотложения проходил вдоль критической кривой водно-солевой системы флюида [Sourirajan, Kennedy, 1962]. Формирование грейзенового парагенезиса мусковит-халькопирит-молибденит происходило при 530—420 °С, а минимальное давление минералообразования находилось в интервале значений 50—25 МПа. Данные исследования флюидных включений в кварце пирит-халькопирит-молибденитового минерального парагенезиса показывают, что газообразная флюидная фаза играла существенную роль в процессе транспорта рудных компонентов и отложения их в виде рудных минералов, о чем могут свидетельствовать встречающиеся на месторождении Молибденовый шток мономинеральные прожилки, состоящие из молибденита, без примеси жильных минералов.

Наличие в кристаллофлюидных и флюидных включениях таких твердых фаз, как мусковит, тайниолит, цуниит, флюорит, а также присутствие Cl и F может быть признаком кислой реакции флюидов. На это же указывает и грейзеновый характер околорудных изменений, сопровождающих молибденитовое оруденение на месторождении: грейзеновая минерализация Молибденового штока, грейзенизация пород, вмещающих продуктивные жилы (№ 87, 1—2, 69—70, 3, 23—25 и др.), а также грейзеновая кварц-мусковит-молибденитовая (\pm халькопирит) минеральная ассоциация в кварцевой линзе. Повышенная кислотность рудообразующих флюидов Калгутинского месторождения хорошо согласуется с высоким содержанием фтора в магматических породах, участвующих в его строении. Это позволяет сравнивать молибденитовое оруденение Калгутинского месторождения с Мо-порфировыми рудами месторождений Сорское (Хакасия, Россия) и Клаймакс (Колорадо, США), для которых характерны высокие концентрации фтора и серы в составе гидротермальных флюидов [Уоллес и др., 1973; Сотников и др., 1977, 1984; Уайт и др., 1984].

Важной особенностью флюидного режима кристаллизации редкометалльных руд Калгутинского месторождения является радикальное изменение редокс-потенциала металлоносных флюидов и связанное с этим изменение их геохимического спектра (восстановленные флюиды W, Sb, Sn \rightarrow окисленные флюиды Cu, Mo, Bi, S). Можно также предполагать, что в образовании таких комплексных руд значительную роль играли процессы внутрирудного метасоматоза при воздействии высокотемпературных окисленных флюидов второго рудного этапа, имевших Mo-Cu-Bi-S геохимическую специализацию, на минеральные парагенезисы кварц-вольфрамитовых жил, образованных при участии восстановленных флюидов первого рудного этапа. Такой ход развития процесса рудоотложения, по-видимому, свойствен Mo-W и Sn-W(Mo) редкометалльным месторождениям Горного Алтая и Западной Монголии, характеризующихся комплексным составом руд и присутствием в их составе минеральной ассоциации молибденита с вольфрамитом. Западнее Калгутинского месторождения находится Чиндагатуйское Mo-W месторождение, являющееся его прямым аналогом по возрасту образования, последовательности кристаллизации редкометалльных руд и их геохимическим особенностям [Кужельная, Дергачев, 1990]. Южнее, на территории Западной Монголии, находится рудное поле Кызыл-Тау, которое включает в себя W-месторождения Улаан-Уул, Цунхэг (Цинкук) и проявление Молибденовый шток. Установлено, что флюидный режим формирования вольфрамового и молибденового оруденения Кызыл-Тау, как и на Калгутинском месторождении, радикально отличается по значению редокс-потенциала [Gaupner et al., 1999]. Флюидный режим формирования молибденовых и вольфрамовых руд Калгутинского месторождения идентичен Первомайскому штокверковому молибденитовому и Холтосонскому вольфрамовому месторождениям Джидинского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) [Стельмаченок, 1995; Ходанович, 1995]. Сходство по минералогическому составу и условиям проявления можно увидеть между молибденитовой минерализацией Калгутинского месторождения и оловянных месторождений Приморского края (месторождения Тигриное, Солонечное и другие), для которых также характерны развитие грейзенизации и пространственная ассоциация в рудах молибденита с вольфрамитом и касситеритом [Родионов и др., 2007; Gonevchuk et al., 2010].

Полученные данные по изучению флюидного режима могут указывать на генетическую связь вольфрамитовой и молибденитовой минерализации Калгутинского месторождения с проявлением различных типов гранитоидного магматизма, которые имели место в рамках развития рудно-магматической системы. В ходе реализации этих событий в одном случае происходила генерация восстановленных, а в другом окисленных флюидов, последовательно принимавших участие в образовании комплексных редкометалльных руд Калгутинского месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование состава и металлоносности рудообразующих флюидов Калгутинского месторождения приводит к следующим выводам.

1. Вольфрамовое (первый рудный этап) и молибденовое (второй рудный этап) оруденение Калгутинского месторождения было сформировано при участии рудообразующих флюидов, радикально различавшихся по значению редокс-потенциала, составу и металлоносности. Восстановленные флюиды первого этапа содержали газы CO_2 , CH_4 , хлориды Na, K, Cs, в качестве основных рудных элементов присутствовали W, Sb, Sn. Окисленные флюиды второго этапа содержали газы CO_2 , H_2S , хлориды Na, K, Cs, заметное количество серы в виде сульфатов и серы в молекулярном виде, главными рудными элементами являлись Cu и Mo.

2. Продуктивное комплексное грейзеново-жильное халькопирит-молибденит-вольфрамитовое оруденение Калгутинского месторождения сформировалось в результате наложения грейзеновой молибденит-халькопиритовой минерализации на ранние кварц-вольфрамитовые жилы. Минеральное разнообразие комплексных редкометалльных руд Калгутинского месторождения, по-видимому, может быть обязано своим появлением процессам внутрирудного метасоматоза, происходившего при воздействии агрессивных высокотемпературных окисленных флюидов с Mo-Cu-Bi-S геохимической специализацией на минеральные парагенезисы кварц-вольфрамитовых жил, образованных при участии восстановленных флюидов.

3. Генерация рудообразующих флюидов, столь радикально отличающихся по своим физико-химическим параметрам, происходила в рамках многоэтапного развития редкометалльной рудно-магматической системы. Генетическая близость рудообразующих флюидов первого и второго рудных этапов подтверждается некоторыми общими чертами их геохимической специализации (Cs, Rb, W, Mo и др.), соответствующей редкометалльному профилю магматических пород, участвующих в строении Калгутинского месторождения. Генерация рудообразующих флюидов стимулировалась единым источником, о чем говорит гомогенный состав серы сульфидов молибденит-халькопиритового и кварц-вольфрамитового минеральных парагенезисов, укладывающийся в узкий интервал значений $-1.2...+2.9 \delta^{34}\text{S} \text{‰}$ и отвечающий изотопному составу мантийной серы. Окисленное состояние, металлоносность и повышенные концентрации серы позволяют сопоставить рудообразующие флюиды второго рудного этапа с магматическими металлоносными флюидами, при участии которых формировались Cu-Au-Mo порфировые месторождения Центрального Алдана, генетически связанных со щелочными массивами, и высказать предположение о существенном влиянии мантийного источника на формирование Калгутинской редкометалльной рудно-магматической системы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГМ СО РАН [В.А. Скуридину], Г.Э. Дашкевичу и Н.К. Морцеву, чья коллекция образцов редкометалльных руд и магматических пород Калгутинского месторождения послужила дополнением к материалу, исследованному авторами, И.Н. Куприянову за помощь, оказанную при изучении флюидных включений методом КР-спектроскопии. Авторы выражают признательность А.А. Поцелуеву и Е.Н. Соколовой за полезные рекомендации, которые позволили существенно улучшить ясность изложения материала и информативность текста статьи.

Средства проекта РФФ 15-17-20036 покрыли расходы на изучение состава флюидных включений методом LA-ICP-MS и идентификацию форм серы во флюидных включениях методом КР-спектроскопии, выполненное Боровиковым А.А. и Брянским Н.В. в 2015 г. Изучение изотопного состава серы сульфидов из руд Калгутинского месторождения проведено в 2015 г. при поддержке проекта РФФИ (грант 15-05-07690). Сбор и пополнение коллекций каменного материала на Калгутинском месторождении (Горный Алтай), а также предварительное исследование флюидных включений методами термобарогеохимии и LA-ICP-MS были выполнены при поддержке проектов РФФИ (грант 12-05-00618-а) и ОФИ-м № 13-05-12056 Боровиковым А.А., Говердовским В.А. и Шабалиным С.И.

ЛИТЕРАТУРА

Анникова И.Ю. Главные этапы рудообразования и их связь с магматизмом на Калгутинском редкометалльно-молибден-вольфрамитовом месторождении (Горный Алтай) // Актуальные вопросы геологии и минерагии юга Сибири. Новосибирск, Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2001, с. 202—208.

Анникова И.Ю. Редкометалльные граниты, онгониты и эльваны Калгутинского массива, Южный Алтай (состав, связь с оруденением, петрогенетическая модель формирования): Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, 2003, 20 с.

Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Выставной С.А., Журавлев Д.З., Крук Н.Н., Лепехина Е.Н., Матуков Д.И., Мороз Е.Н., Палесский С.В., Пономарчук В.А., Руднев С.Н., Сергеев С.А. U-Pb, ³⁹Ar/⁴⁰Ar датирование и Sm-Nd, Pb-Pb изотопное исследование Калгутинской молибден-вольфрамовой рудно-магматической системы, Южный Алтай // Петрология, 2006, т. 14, № 1, с. 90—108.

Анникова И.Ю., Смирнов С.З., Соколова Е.Н., Хромых С.В., Владимиров А.Г., Травин А.В. 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, 17—20 авг. 2014 г. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2014, с. 15—17.

Антипин В.С., Савина Е.А., Митичкин М.А. Геохимия и условия образования редкометалльных гранитов с различными фторсодержащими минералами (флюорит, топаз, криолит) // Геохимия, 2006, т. 44, № 10, с. 1040—1052.

Баклаков М.С. Калгутинское молибден-вольфрамовое месторождение в Горном Алтае // Советская геология, № 8, 1945, с. 43—50.

Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., Недра, 1982, с. 37—47.

Борисенко А.С., Боровиков А.А. Самородная сера во флюидных включениях в кварце рудных жил Калгутинского месторождения // XV Всероссийская конференция по термобарогеохимии (Москва, ИГЕМ РАН, 18—20 сентября 2012 г.). Материалы конференции. М., ИГЕМ РАН, 2012, с. 16—18.

Борисенко А.С., Скурыдин В.А., Лебедев В.И., Оболенская Р.В., Березиков Ю.К., Говердовский В.А. Металлогения рудного района юго-востока Горного Алтая и северо-запада Монголии // Закономерности размещения полезных ископаемых (металлогения Сибири). М., Наука, 1988, т. XV, с. 131—138.

Борисенко А.С., Оболенский А.А., Говердовский В.А., Пономарчук В.А. Возрастные рубежи формирования редкометалльного оруденения Западной Монголии и юго-востока Алтая // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы научного совещания по программе фундаментальных исследований (Иркутск, 19—22 окт., 2004). Иркутск, Изд-во ИГ СО РАН, 2004, вып. 2, с. 43—47.

Боровиков А.А., Борисенко А.С., Борисенко И.Д., Гаськов И.В. Формы серы в гидротермальных флюидах и их роль в рудообразовании // Материалы XVI Всероссийской конференции по термобарогеохимии. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2014, с. 10—11.

Владимиров А.Г., Выставной С.А., Титов А.В., Руднев С.Н., Дергачев В.Б., Анникова И.Ю., Тикунюв Ю.В. Петрология раннемезозойских редкометалльных гранитов юга Горного Алтая // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (7), с. 901—916.

Владимиров А.Г., Козлов М.С., Шокальский С.П., Халилов В.А., Руднев С.Н., Крук Н.Н., Выставной С.А., Борисов С.М., Березиков Ю.К., Мещнер А.Н., Бабин Г.А., Мамлин А.Н., Мурзин О.М., Назаров Г.В., Макаров В.А. Основные возрастные рубежи интрузивного магматизма Кузнецкого Алатау, Алтая и Калбы // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (8), с. 1157—1178.

Владимиров А.Г., Анникова И.Ю., Антипин В.С. Онгонит-эльвановый магматизм Южной Сибири // Литосфера, 2007, № 4, с. 21—40.

Говердовский В.А. Геологическая позиция и формационные типы вольфрамового оруденения Горного Алтая и сопредельных территорий Тывы и Монголии // Природные ресурсы Горного Алтая. Горно-Алтайск, РИО «Универ-Принт», 1997, с. 86—109.

Говердовский В.А., Борисенко А.С., Оболенский А.А., Пономарчук В.А., Бабич В.В. Геодинамические обстановки и возрастные рубежи формирования редкометалльного оруденения Западной Монголии // Природные ресурсы Горного Алтая, 2005, № 1, с. 63—67.

Гусев Н.И. Хронология магматизма (SHRIMP-II) Калгутинской редкометалльно-вольфрам-молибденовой рудномагматической системы (Горный Алтай, Россия) // Геология рудных месторождений, 2011, т. 53, № 3, с. 280—296.

Гусев Н.И., Гусев А.И., Шокальский С.П., Кашин С.В., Крупчатников В.И., Пономарев А.Л. Магматизм и молибден-порфиоровое оруденение Калгутинского рудного поля (Горный Алтай) // Региональная геология и металлогения, 2010, № 43, с. 83—97.

Дашкевич Г.Э., Морцев Н.К., Боровиков А.А. Эксплозивные брекчии на Калгутинском месторождении (Горный Алтай) // Петрология, геохимия и рудоносность интрузивных комплексов юга Сибири / Ред. В.И. Сотников. Новосибирск, Изд-во ОИГТМ СО АН СССР, 1991, с. 44—49.

Дашкевич Е.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Гаськов И.В. Состав высококонцентрированных флюидных включений в кварце из рудных жил Самолазовского месторождения (Центральный Алдан) // XV Всероссийская конференция по термобарогеохимии (Москва, ИГЕМ РАН, 18—20 сентября 2012 г.). Материалы конференции. М., ИГЕМ РАН, 2012, с. 31—32.

Дергачев В.Б. Новая разновидность онгонитов // Докл. АН СССР, 1988, т. 302, № 1, с. 188—191.

Дергачев В.Б. Два типа онгонитов и эльванов // Докл. АН СССР, 1989, т. 306, № 5, с. 1216—1219.

Дергачев В.Б. Ассоциация редкометалльных гранитоидов субщелочного ряда с онгонитами и эльванами // Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 4, с. 959—962.

Дергачев В.Б., Никитина Е.И. Содержание воды и углекислоты и кинетика их выделения из кварцев вольфрамовых месторождений юго-востока Горного Алтая // Минералогия и петрография пород и руд главнейших рудных районов Сибири. Новосибирск, Наука, 1983, с. 18—27.

Дергачев В.Б., Тимофеев Н.И., Ладыгина И.Н. Зональность Калгутинского молибден-вольфрамового месторождения // Зональность рудных месторождений Сибири. Новосибирск, Изд-во СНИИГ-ГиМСа, 1981, вып. 289, с. 84—91.

Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972, 376 с.

Иванова Г.Ф., Максимюк И.Е., Шувалов И.Г., Бессоненко В.В., Боровиков А.А. Минералогическая характеристика вольфрамитового оруденения Западной Монголии // Геология рудных месторождений, 1988, т. 30, № 4, с. 17—29.

Иванова Г.Ф., Колесов Г.М., Карпухина В.С., Черкасова Е.В. Редкоземельные элементы и условия рудообразования в Калгутинском вольфрамовом рудном поле // Геохимия, 2006, т. 44, № 5, с. 556—563.

Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., Изд-во «Химия», 1972, 248 с.

Кужельная Е.В., Дергачев В.Б. Вертикальная зональность разноглубинных вольфрамовых месторождений Горного Алтая // Геология и геофизика, 1990 (5), с. 59—67.

Лузгин Б.Н. Пространственная модель оруденения Калгутинского рудного района (Горный Алтай) // Советская геология, 1988, № 8, с. 94—97.

Морозов О.А. Калий-аргоновое датирование разнофазных образований Калгутинского гранитного массива (Горный Алтай) // Изв. АН СССР (Сер. геол.), 1986а, № 10, с. 145—149.

Морозов О.А. Геологическое строение и этапы формирования структуры Калгутинского молибден-редкометалльно-вольфрамового рудного поля (Горный Алтай): Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., 1986б.

Морозов О.А., Мельникова К.М., Крюков В.К. Структура Калгутинского гранитного массива (Горный Алтай) // Изв. АН СССР (Сер. геол.), 1984, № 10, с. 106—112.

Поцелуев А.А., Бабкин Д.И., Котегов В.И. Калгутинское комплексное месторождение (Горный Алтай): минералогическая характеристика, флюидный режим рудообразования // Геология рудных месторождений, 2006а, т. 48, № 5, с. 439—459.

Поцелуев А.А., Бабкин Д.И., Козьменко О.А. Металлы во флюидных включениях грейзеновых месторождений (Калгутинское месторождение) // Изв. Томск. политехн. ун-та, 2006б, т. 309, № 5, с. 26—32.

Поцелуев А.А., Рихванов Л.П., Владимиров А.Г., Анникова И.Ю., Бабкин Д.И., Никифоров А.Ю., Котегов В.И. Калгутинское редкометалльное месторождение (Горный Алтай): магматизм и рудогенез. Томск, STT, 2008, т. IV, 225 с.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. Природа включений и методы их исследования / Ред. Л.С. Бородин. М., Мир, 1987, 557 с.

Родионов С.М., Шнайдер А.А., Романовский Н.П., Гурович В.Г. Молибденовая минерализация в рудах оловорудного месторождения Тигриное (Приморье, Россия) // Геология рудных месторождений, 2007, т. 49, № 4, с. 321—333.

Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цюнь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии. М., Энергоиздат, 1982, 240 с.

Соколова Е.Н. Физико-химические условия кристаллизации гранитных расплавов редкометалльных дайковых поясов Южного Алтая и Восточного Казахстана: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, ОИГТМ СО РАН, 2014, 17 с.

Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Астрелина Е.И., Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Котлер П.Д. Состав, флюидный режим и генезис онгонит-эльвановых магм Калгутинской рудно-магматической системы (Горный Алтай) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1748—1775.

Сотников В.И., Никитина Е.И. Молибден-редкометалльно-вольфрамовая (грейзеновая) формация Горного Алтая // Эндогенные рудные формации Сибири. Новосибирск, Наука, 1971, 259 с.

Сотников В.И., Берзина А.П., Никитина Е.И., Проскураков А.А., Скуридин В.А. Медно-молибденовая рудная формация (на примере Сибири и сопредельных регионов) / Ред. В.А. Кузнецов. Новосибирск, Наука, 1977, 424 с.

Стельмаченок К.З. Условия и факторы формирования Мо-W штокверкового оруденения (на примере месторождений Джидинского рудного узла): Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Улан-Удэ, 1995, 25 с.

Уайт У., Букстром А.А., Камилли Р.Дж., Ганстер М.У., Смит Р.П., Ранга Д.Е., Стениджер Р.С. Основные черты происхождения молибденовых месторождений типа Клаймакс // Генезис рудных месторождений. М., Мир, 1984, т. 1, с. 334—400.

Уоллес С.Р., Мункастер Н.К., Джонсон Д.С., Маккензи У.Б., Букстром А.А., Сурфейс В.Э. Многократная интрузия и минерализация месторождения Клаймакс в штате Колорадо / Ред. Дж. Ридж. Рудные месторождения США, 1933—1967. В 2-х т. Т. 2. М., Мир, 1973, с. 217—263.

Ходанович П.Ю. Молибденово-вольфрамовые месторождения Джидинского рудного поля // Месторождения Забайкалья. М., Геоинформмарк, 1995, т. 1, кн. 1. с. 149—163.

Borisenko A.S., Borovikov A.A., Reif F.G. Analysis of fluid inclusions using modern techniques and problems of data interpretation // Metallogeny of the Pacific northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins: Proceedings of the Interim IAGOD Conference, Vladivostok, 1—20 September 2004. Vladivostok, Dalnauka, 2004, p. 281—283.

Borisenko A.S., Vladimirov A.G., Goverdovskiy V.A., Obolenskiy A.A., Travin A.V. Geological structure, magmatism and metallogeny of Altai // Magmatism and metallogeny of the Altai and adjacent large igneous provinces with an introductory essay on the Altaids. IAGOD Guidebook Series 16. London, CERCAMS/NHM, 2007, p. 9—18.

Borisenko A.S., Borovikov A.A., Borisenko I.D., Bortnikov N.S., Prokofiev V.Yu., Vikent'eva O.V., Gamyani G.N., Gaskov I.V. Sulfur forms in the hydrothermal fluids and their role in ore formation // European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXIII), Leeds, UK, 27—29 June, 2015. Extended Abstracts Volume. <http://www.see.leeds.ac.uk/research/igt/working-groups/ecrofi-conference/>

Borovikov A.A., Borisenko A.S. Native sulphur in fluid inclusions from quartz ore veins of the W-Mo Kalguta deposit // Fourth Biennial Conference on Asian Current Research on Fluid Inclusions. ACROFI IV (Brisbane, Australia, 10—12 August 2012). Abstracts. Brisbane, 2012, p. 9—11.

Borovikov A.A., Borisenko A.S., Gaskov I.V., Borisenko I.D., Doroshkevich A.G., Vladykin N.V., Prokopiev I.R. Composition and metal-bearing capacity of the ore-forming fluids of the Late Mesozoic alkaline complexes in the Aldan shield (Russia) // European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXIII), Leeds, UK, 27—29 June, 2015. Extended Abstracts Volume. <http://www.see.leeds.ac.uk/research/igt/working-groups/ecrofi-conference/>

Friedman I., O'Neil J.R., Chatter K.K. Compilation of stable isotope fractionation factor of geochemical interest / Ed. M. Fleischer // Data of geochemistry. Sixth edition. Geol. Surv. Prof. Pap. U.S., 440-KK, p. 1—12.

Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Korostelev P.G., Semenyak B.I., Sltmann R. Tin deposits of the Sikhote-Alin and adjacent areas (Russian Far East) and their magmatic association // Austral. J. Earth Sci., 2010, v. 57, p. 777—802.

Graupner T., Kempe U., Dombon E., Pätzold O., Leeder O., Spooner E.T.C. 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., 1999, v. 154, p. 21—58.

Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinricha C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunzec K. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 235, p. 229—243.

Sokolova E.N., Smirnov S.Z. Crystallization of P-rich minerals from the high phosphorus rare-metal magma of East-Kalguty dyke belt (S. Altay, Russia) // Goldschmidt abstracts 2013 (Florence, Italy, 25—30 August 2013). Mineral. Mag., 2013, v. 77, № 5, p. 2232.

Sourirajan S., Kennedy G.C. The system H₂O—NaCl at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci., 1962, v. 260, p. 115—141.

Ulrich T., Günther D. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina // Econ. Geol., 2001, v. 96, p. 1743—1774.