ГЕОХИМИЯ

УДК 550.424

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ПАНИМБА В ЕНИСЕЙСКОМ КРЯЖЕ (СИБИРЬ, РОССИЯ)

С.А. Сильянов¹, А.М. Сазонов¹, П.А. Тишин², Н.А. Некрасова¹, Б.М. Лобастов¹, Е.А. Звягина¹, М.А. Рябуха³

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия ² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия ³ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Рассмотрены особенности распределения редких и рассеянных элементов, а также благородных металлов в сульфидах и золоте месторождения Панимба (Енисейский кряж). На основании полученных данных предполагается комплексный источник рудного вещества (метаморфический и глубинные эманации). Рудные комплексы сформированы восстановленным флюидом средних-низких температур. Au/Ag отношение в сульфидах и золоте указывает на возможность присутствия в рудах сульфидов золота и серебра. *Ключевые слова:* золоторудное месторождение Панимба, редкие и рассеянные элементы, благородные металлы, источники вещества, ICP-MS.

Введение

В пределах Восточного золотоносного пояса Енисейского кряжа известно около 20 месторождений и более 100 рудопроявлений коренного золота золотокварцевой. золото-кварц-сульфидной, золото-сульфидной формаций. Оруденение приурочено, главным образом, к терригенным и карбонатным породам рифея, метаморфизованным в условиях зеленосланцевой – эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма. Руды по содержанию сульфидов относятся к малосульфидному типу (до 5 %). Главными сульфидами в рудах являются арсенопирит, пирит и пирротин, в качестве примесей отмечаются халькопирит, сфалерит и галенит. В некоторых золото-сульфидных месторождениях отмечаются руды золота с сурьмяной и теллуридной минерализацией. Формирование руд проходило при изменяющихся РТХ-параметрах в интервале гидротермальной активности около 250 млн лет [Сазонов и др., 2010; Полева, Сазонов, 2012]. Длительная история формирования характеризует месторождения региона как полистадийные и полихронные образования, что нередко обусловливает сложные структуры рудных полей месторождений, наличие телескопирования в отложении минеральных комплексов, образование рудных столбов, формы проявления самородного золота - от тонкого, «невидимого» до самородкового, а также дискуссионность вопросов об источнике рудного вещества [Петровская, 1954; Бернштейн, 1962; Петров, 1974; Сазонов и др., 2010; Сердюк и др., 2010].

На сегодняшний момент основными векторами развития представлений об источнике рудного веще-

ства, сформировавшего месторождения региона, являются осадочно-метаморфические толщи, гидротермы интрузий гранитоидов или базитов. По нашему мнению, длительность формирования рудных структур региона не исключает возможности суперпозиции флюида различного генезиса, а основными вопросами при изучении источников рудного вещества должны являться дискриминация и оценка доли флюида разного генезиса, принимавшего участие при образовании каждого конкретного месторождения.

Возможным решением вопроса об источнике рудного вещества могут быть геохимический анализ изотопного состава серы сульфидной и широко применяемый в последнее время метод анализа распределения редких и рассеянных элементов в рудных минералах и золоте [Горячев и др., 2008; Guangzhou et al., 2009; Некрасова и др., 2010; Kun et al., 2014; Волков, Мурашов, Сидоров, 2016; Знаменский, 2017]. В его основу положено предположение о том, что состав микроэлементов и REE рудных минералов (в том числе сульфидов и золота) наследуют микроэлементный состав и REE-характеристики рудообразующего флюида [Kun et al., 2014]. Стоит отметить, что теория фракционирования редких и рассеянных элементов в сульфидных минералах и золоте разработана еще не полностью и сейчас находится на стадии накопления фактического материала. Однако такой анализ проведен уже для многих месторождений золота и показывает свою состоятельность, что подтверждается возрастающим количеством публикаций, посвященных этой теме.

На основании изучения распределения редких, рассеянных элементов и благородных металлов в

сульфидах и золоте, нами приводятся геохимическая аттестация рудных комплексов золото-сульфидного месторождения Панимба и выводы о вероятностном источнике рудообразующего флюида и металлов.

Геологическое строение месторождения Панимба

Золоторудное месторождение Панимба расположено в центре Заангарской части Енисейского кряжа, в бассейне р. Панимба и р. Чиримба, правых притоков р. Большой Пит. Панимбинский рудный узел находится на территории Северо-Енисейского района Красноярского края, на площади листов О-46-19, О-46-20.

На протяжении почти 100 лет в районе эпизодически проводились поисковые работы, но низкие содержания золота в рудах не способствовали их промышленному освоению. К концу 1990-х гг. в рудном узле выявлены рудопроявления Тавлик, Михайловское, Правобережное и руч. Золотого. С 2005 г. в рамках расширения минерально-сырьевой базы ЗАО «Полюс», на площади рудного узла проводятся поисково-оценочные работы и предварительная разведка наиболее перспективных объектов. В 2015 г. компанией «Полюс Красноярск» месторождение Панимба поставлено на государственный баланс с запасами по категории С2 около 76 т. Рудный узел локализован между Татарским и Ишимбинским региональными рудоконтролирующими разломами, на юго-западном крыле Центрального антиклинория Енисейского кряжа в 1,5-2 км от выходов гранитов на юге Чиримбинского массива Татарско-Аяхтинского комплекса (рис. 1).



Рис. 1. Геологическая карта рудного района месторождения

Условные обозначения: 1–4 Стратифицированные терригенно-глинистые отложения: 1 – тунгусикской серии, 2–3 – сухопитской серии: 2 – кординской свиты, 3 – горбилокской, удерейской, погорюйской, сосновской свит; 4 – тейской серии; 5 – гранитоиды; 6 – геологические границы; 7 – разрывные нарушения; 8 – месторождения золота

Fig. 1. Geological map of the ore district of the deposit

Legend: 1–4 Stratified terrigenous and clay deposits: 1 – Tungusikskaya suite, 2–3 – Sukhopitskaya series: 2 – Kordinskaya suite, 3 – Gorbilok, Uderey, Pogoryuy, Sosnovskaya suites, 4 – Teya series; 5 – granitoids; 6 – geological borders; 7 – faults; 8 – gold deposits

В стратиграфическом разрезе докембрийских толщ Енисейского кряжа, месторождения региона приуроче-

ны к трехкилометровому интервалу сланцевых толщ низов сухопитской серии рифея. В региональной рудной

колонне месторождение Панимба занимает нижнюю часть разреза, локализуясь в углеродисто-терригенносланцевой толще кординской свиты нижнего рифея, метаморфизованной в условиях низко- и среднетемпературных фаций динамотермального и контактового метаморфизма. В строении месторождения принимают участие андалузитовые и кордиеритовые двуслюдяные сланцы, образованные по ритмично-полосчатым отложениям песчано-алевритово-глинистой толщи. Минерализованная зона с рудными телами вскрыта в узловатых кордиерит-андалузитовых двуслюдяных углеродизированных сланцах тонкослоистой алеврито-глинистой толщи, милонитизированных в сечении субмеридионального чешуйчатого сброса (рис. 2).



Рис. 2. Схема геологического строения месторождения Панимба (составлена Р.Г. Шариповым с изменениями А.М. Сазонова)

Условные обозначения: 1 – отложения в долинах ручьев; 2 – светло-бежево-серые андалузитовые сланцы (пачка 1 – песчаноалеврито-глинистые сланцы); 3–4 – зеленовато-серые двуслюдяные бластомилониты (пачка 2): 3 – узловатые, 4 – кордиеритандалузитовые, иногда гранатсодержащие; 5 – темно-серые углеродистые сланцы (пачка 3): а – контрастно-тонкослоистые; б – однородные и слоеватые; 6 – известняки мраморизованные; 7 – серо-зеленые актинолитовые микросланцы; 8 – границы: а – литологические, б – метаморфических разновидностей пород; 9 – разрывные нарушения: а – установленные, б – предполагаемые; 10 – сбросы (зоны милонитизации); 11 – рудные тела; 12 – буровые профили детального изучения литологопетрографического состава

Fig. 2. Map of geological structure of the Panimba deposit (prepared by R.G. Sharipov, as amended by A.M. Sazonov)

Legend: 1 – deposits in creek valleys; 2 – light-beige-gray andalusite slates (Band 1 – sand-aleurite-clay slates); 3-4 – greenish-gray two-mica blastomilonites (Band 2): 3 – knotty, 4 – cordierite-andalusite, sometimes garnet-containing; 5 – dark-gray carboniferous slates (Band 3): a – contrast-thin-banded; b – homogeneous and layered; 6 – marbleized limestones; 7 – gray-green actinolite microslates; 8 – borders: a – lithological, b – metamorphic rock varieties; 9 – faults: a – identified, b – assumed; 10 – faults (milonitization zones); 11 – ore bodies; 12 – drilling lines of detailed study of the lithological and petrographic composition

На площади месторождения широко развиты северо-восточные и субмеридиональные тектонические нарушения. Рудовмещающий разлом представлен системой параллельных и кулисообразно расположенных разрывных нарушений субмеридионального простирания, в контактовой зоне отложений сухопитской серии рифея и тейской серии нижнего протерозоя. Вдоль линии нарушения отмечена зона катаклаза и милонитизации мощностью 150–500 м с наложенной золотосодержащей кварцевой и сульфидной гидротермальной минерализацией.

Рудные тела месторождения представлены метапелитовыми углеродсодержащими сланцами, инъецированными жилами, линзами и прожилками кварца. Сланцы и жильный кварц импрегнированы сульфидами и золотом. Главными минералами руд являются пирротин, пирит, арсенопирит. В качестве постоянных минералов-спутников присутствуют халькопирит и леллингит. В подчиненном количестве в рудах выявлена полиметаллическая и сопровождающая золотое оруденение висмут-теллуридная минерализация. Проба золота изменяется в пределах 798-944‰. Преобладающая часть металла отмечена в виде микромономинеральных прожилков, вкрапленников, межзерновых выделений в жильном кварце, зальбандах кварцевых прожилков и во вмещающих породах, в слюдах, арсенопирите, пирротине, пирите.

Термобарогеохимические исследования [Гибшер и др., 2017] свидетельствуют о том, что золотокварцевые жилы месторождения сформированы металлоносными Mg-Na-Cl-содержащими водноуглекислотно-углеводородными флюидами соленостью 8-23 мас. % NaCl-экв. Температурный интервал образования жильного кварца составил 180-410°С, а давление флюида изменялось от 0,2 до 3,3 кбар. Температуры образования сульфидов месторождения были оценены по арсенопиритовому [Kretschmar, Scott, 1976; Scott, 1983] и пирит-пирротиновому [Toulmin, Barton, 1964; Lambert, Simkovich, Walker, 1998] reoтермометрам и составили 300-460 и 258-359°С для арсенопирита и пирротина соответственно.

Рамановские исследования углеродистого вещества (УВ) сланцев и кварца месторождения позволяют говорить о том, что УВ представлено образованиями графита с дефектами на краях и внутри графеновых слоев, а также графитом с межслоевым аморфным углеродом. Не исключается присутствие углерода со структурой высшего антроксолита [Некрасова, Рябуха, Сильянов, 2017]. О. Бессак с соавторами показала, что отношение R2, связывающее площади пиков первого порядка (G, D1) и дополнительных пиков дефектов (D2, D3) на Рамановских спектрах углеродистого вещества, линейно зависит от пиковой температуры, достигнутой в момент его формирования [Beyssac et al., 2002]. Используя данный термометр, нами установлены пиковые температуры для УВ жильного кварца – 248– 587°С, и для УВ сланцев – 201–610°С.

На основании абсолютных датировок цирконов (U-Pb) и мусковитов (Ar-Ar) нами установлено, что региональный метаморфизм вмещающих рудные тела пород происходил в интервале 996,0±32–889,0±26,6 млн лет. Гранитообразование и контактовый метаморфизм сланцев в рудном поле произошли 868,9±6,5 млн л. н. Абсолютный возраст кварцевого жильно-прожилкового золото-сульфидно-вкрапленного оруденения лежит в интервале 817,2±5,3–744±17 млн лет (по мусковиту, Ar-Ar метод) и 815,0±37,6–762,3±33,3 млн лет (по циркону из рудного сланца, U-Pb-метод) [Сазонов и др., 2016].

Образцы и методы исследования

Минералого-геохимическое исследование самородного золота, арсенопирита, пирита и пирротина проведено из проб, отобранных из горных выработок участков руч. Михайловского и руч. Золотого (табл. 1).

Штуфные образцы, представляющие собой углеродистые сланцы с вкрапленностью сульфидов, и обломки жильного кварца с гнездовыми и трещинными выделениями рудных минералов подвергались щадящему дроблению в металлической ступе, после чего сульфидные минералы и золото обогащались водно-гравитационным методом. Окончательная очистка и доводка монофракций проводились под бинокулярным микроскопом. Затем монофракции сульфидных минералов истирались в агатовой ступке.

Элементы-примеси определены методом ICP-MS на приборе Agilent 7500сх производства Agilent Technologies (США). Предварительно навеска проб сульфидов и золота поступательным разложением переводилась в азотнокислый и царско-водочный растворы, что позволяло удерживать в жидкой фазе и проанализировать максимально возможный спектр элементов. Качество полученных результатов оценивалось на основании стандартов горных пород и руд BCR-2, BHWO, ССЛ-1 и др. Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, г. Томск (аналитики Е.В. Рабцевич и Е.И. Никитина).

Термобарогеохимические исследования жильного кварца, сульфидов, углеродистого вещества выполнены в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, методика детально описана в работах [Гибшер и др., 2017; Некрасова, Рябуха, Сильянов, 2017].

Таблица 1

Основные характеристики изученных образцов

Main characteristics of studied specimens

Table 1

Полевой (лабораторный) номер	Место отбора	Минерал, формула ¹	Включения ²
Л466,33-135 (61)	уч. Золотой	Арсенопирит	Кальцит, галенит, пирротин, ругил, мусковит, хлорит,
, ()	5	$Fe_{0,993}As_{0,968}S_{1,032}$	циркон
Л470,03-135 (62)	уч. Золотой	Fease AsacaSt and	Се-монацит циркон торит
$\Pi I I 1 4 6 / 570 5 (62)$		Арсенопирит	Пирротин, ругил, апатит, кварц, хедлейит, ильменит,
11H146/370,3 (63)	уч. золотои	Fe _{0,980} As _{0,968} S _{1,032}	хлорит, мусковит, фтор-апатит, торит
ПН194/110 5 (64)	уч Михайповский	Пирротин	Калышт мусковит
	j	$Fe_{9,839}S_{11,000}$	
ПН134/224,1 (65)	уч. Золотой	Пирит	Халькопирит, антимонит, хлорит, сидерит
		ТС _{1,006} S _{2,000} Золото	
К-8-54 (26-3)	уч. Михайловский	$Au_{0.908}Ag_{0.091}$	-
C-126/414 (40-3)	уч. Михайловский	Золото	
		$Au_{0,902}Ag_{0,098}$	-

Примечания:

¹ формулы рассчитаны по данным микрорентгеноспектрального анализа. Микрозонд Jeol JXA-8100, анализ выполнен в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик В.Н. Королюк. СЭМ Tescan Vega III SBH с ЭДС Oxford X-Act, анализ выполнен в R&D центре НорНикель ИГДГиГ СФУ, г. Красноярск, аналитик С.А. Сильянов. СЭМ Tescan Vega II LMU с ЭДС OXFORD INCA ENERGY 350, анализ выполнен в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, г. Томск, аналитик К.В. Бестемьянова;

² по данным электронно-микроскопического изучения 20 зерен из каждой пробы.

Notes:

¹ formulas calculated on the basis of the X-ray microspectral analysis. Microprobe Jeol JXA-8100, analyzed in the Institute for Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, by V.N. Korolyuk. SEM Tescan Vega III SBH with EDS Oxford X-Act, analyzed in the Norilsk Nickel R&D center of the Institute for Mining, Geology and Geotechnology of the Siberian Federal University, Krasnoyarsk, by S.A. Silyanov. SEM Tescan Vega II LMU with EDS OXFORD INCA ENERGY 350, analyzed in the common use center "Analytical Center for Geochemistry of Natural Systems", Tomsk State University, by K.V. Bestemyanova;

 2 as per the data of the electronic and microscopic study of 20 grains from each sample.

Описание методик абсолютных датировок приведено в [Сазонов и др., 2016; Гибшер и др., 2017]. Изучение кристаллохимических особенностей сульфидов проведено совместно со специалистами института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, по методикам, изложенным в работах [Сазонов и др., 2016; Кирик и др., 2017].

Результаты и обсуждение

Ниже приводятся результаты изучения распределения редких и рассеянных элементов, а также благородных металлов в сульфидах и золоте месторождения Панимба. Также дана минералого-геохимическая характеристика изученных образцов.

Минералого-геохимическая характеристика изученных образцов. Изученные образцы арсенопирита характеризуются слабым отклонением химического состава от теоретического. В минерале отмечены системный дефицит железа и преобладание серы над мышьяком (табл. 1). Мессбауэровские исследования рассматриваемых арсенопиритов показывают отклонение их структуры от идеальной. Так, ядерный гамма резонанс устанавливает всего 67–74 % атомов железа с окружением {3S3As}; на долю атомов железа с преобладанием лигандов серы в первой координационной сфере приходится 14–21 %, а с преобладанием мышьяка – 4–16 %. Единично для образца № 62 установлен выход 8 % атомов железа в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки [Сазонов и др., 2016; Кирик и др., 2017].

Исходя их химического состава пирротина, можно предполагать его ромбическую или моноклинную сингонию. Эмпирическая формула показывает слабый недостаток в катионной части минерала (табл. 1). Пирит месторождения имеет стехиометричный состав, что подтверждается и мессбауэровским исследованием, показывающим, что около 98 % атомов железа находятся в окружении, соответствующем минералу. Лишь 2 % (на уровне чувствительности прибора) атомов железа соответствуют сульфат-гидрату (FeSO₄·nH₂O). Самородное золото месторождения отвечает пробе 902–908 ‰. Основным примесным элементом является серебро в количестве до 9,8 мас. %.

Электронно-микроскопические исследования показывают наличие микровключений в большинстве исследованных образцов (табл. 1, рис. 3). Наиболее часто микровключения отмечены в образцах арсенопирита, из рудных минералов здесь отмечены пирротин и реже – галенит и хедлейит. Среди нерудных встречаются кальцит, рутил, мусковит, хлорит, кварц. Стоит обратить внимание на наличие минералов – носителей редких и рассеянных элементов, в образце № 61 отмечен циркон (энергодисперсионный анализ не показывает наличия примесей); в образце № 62 диагностированы Се-монацит (примеси La, Nd, Th), монацит (примеси Ce, Nd, Sm, Gd), циркон (примесь Hf и Th) и торит; в образце № 63 обнаружены апатит, фтор-апатит и торит. Образцы пирита и пирротина почти не содержат микровключений, единично отмечены кальцит, мусковит, халькопирит, антимонит и сидерит. Золото наиболее свободно от включений посторонних минеральных фаз, которые в изученных образцах нами не обнаружены вовсе.



Рис. 3. BSE-фото микровключений в изученных образцах

а–с –арсенопирит № 61; d–f – арсенопирит № 62; g–i – арсенопирит № 63; j – пирротин № 64; k–l – пирит № 65. Ars – арсенопирит, Ap – апатит, Ga – галенит, Ru – ругил, Руг – пирротин, Ру – пирит, Zr – циркон, Cl – хлорит, Tr – торит, Ce-Mnz – семонацит, Qz – кварц, Mus – мусковит, Hed – хедлейит, IIm – ильменит, Sid – сидерит, Hpy – халькопирит

Fig. 3. BSE photo of microinclusions in the studied specimens

a-c – arsenopyrite No. 61; d-f – arsenopyrite No. 62; g-i – arsenopyrite No. 63; j – pyrrhotite No. 64; k-l – pyrite No. 65. Ars – arsenopyrite, Ap – apatite, Ga – galena, Ru – rutile, Pyr – pyrrhotite, Py – pyrite, Zr – zircon, Cl – chlorite, Tr – thorite, Ce-Mnz – ce-monazite, Qz – quartz, Mus – muscovite, Hed – hedleyite, IIm – ilmenite, Sid – siderite, Hpy – chalcopyrite

Распределение рассеянных элементов. Распределение рассеянных элементов в сульфидах и золоте месторождения оценено по данным ICP-MS (табл. 2). Для вмещающего субстрата – пород кординской свиты [Лиханов, Ревердатто, Вершинин,

2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)] – характерно близкларковое (относительно состава верхней коры по [McDonough, Sun, 1995]) содержание Ni, Co, Rb, Ba, Ta, Zr, Nb, Hf, Ho, Th, U, Y, обращает внимание слабое обеднение рубидием.

Содержание рассеянных элементов в изученных образцах, г/т

Table 2

Таблица 2

Content of trace elements in the studied specimens, ppm

№ обр.	61	62	63	64	65	26-3	40-3	Kd ¹	UC ²
Минерал ³	Ars	Ars	Ars	Pyr	Py	Au	Au	Kd	UC
Cu	11,76	22,36	26,83	27,52	59,68	63,32	50,89	-	25
Pb	10,18	11,43	6,48	1,60	14,63	6,06	1,23	_	20
Bi	6,52	4,61	9,26	0,65	1,73	0,31	1,65	_	12,7
Zn	10,82	18,68	25,27	6,07	8,48	15,15	4,23	-	71
Sb	218,57	205,28	220,21	82,08	24,47	13,57	0,91	_	0,2
Cr	6,45	7,41	20,00	5,42	3,98	18,99	1,09	-	35
Ni	212,29	132,04	333,53	831,93	554,64	5,13	1,10	17,50	20
Со	167,79	491,19	358,00	287,83	74,63	0,54	0,17	9,05	10
Rb	1,31	1,24	3,08	0,74	2,36	0,00	0,03	135,00	112
Sr	3,67	2,96	6,11	2,44	4,83	8,88	0,92	92,00	350
W	0,61	0,65	2,65	0,07	0,07	1,38	0,45	_	2
Ba	21,15	15,69	30,84	8,39	31,53	26,04	8,22	455,50	550
V	1,77	1,93	7,41	1,13	1,20	0,46	0,70	_	60
Sn	0,96	0,55	2,02	0,25	0,47	0,68	0,94	_	5,5
Та	0,21	0,15	0,41	0,01	0,01	0,12	0,02	1,35	2,2
Zr	90,22	117,21	111,72	1,39	4,60	2,97	0,41	218,00	190
Nb	2,24	1,92	5,25	0,05	0,09	0,12	0,02	16,00	25
Mn	18,85	24,51	23,40	9,29	60,78	7,56	1,20	_	600
Hf	2,13	2,73	2,71	0,03	0,10	0,11	0,01	7,15	5,8
Но	0,13	0,22	0,36	0,01	0,06	0,01	0,00	1,40	0,8
Th	2,32	2,87	5,32	0,06	0,09	0,19	0,09	19,50	10,7
U	0,54	0,58	0,93	0,05	0,05	0,03	0,01	2,75	2,8
Y	4,42	7,22	12,39	0,31	1,92	0,40	0,03	37,00	22

Примечания:

¹породы кординской свиты [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)];

²состав верхней коры по [McDonough, Sun, 1995];

³Ars – арсенопирит, Руг – пирротин, Ру – пирит, Аи – золото.

Notes:

¹rocks of the Kordinskaya suite [Likhanov, Reverdatto, Vershinin, 2006, average for two specimens (E-8 and E-10)];

²composition of the upper crust as per [McDonough, Sun, 1995];

³Ars – arsenopyrite, Pyr – pyrrhotite, Py – pyrite, Au – gold.

Спектры концентраций рассеянных элементов в арсенопирите, сульфидах железа и золоте (табл. 2, рис. 4) отличаются друг от друга, что отражает минеральную дифференциацию рассеянных элементов. Так, для арсенопиритов характерны близкларковые содержания Cu, Pb, Bi, Zn, Cr, W, Zr, Hf, Ho, Th, U и Y. Минерал обогащен сурьмой, никелем и кобальтом и обеднен Rb, Sr, Ba, V, Sn, Ta, Nb, Mn. Для арсенопирита характерны схожие тренды распределения Ta, Zr, Nb, Hf, Ho, Th, U, Y относительно вмещающих пород кординской свиты, что показывает наследование состава вмещающих пород.

Для пирита и пирротина, так же как и для арсенопирита, отмечены высокие концентрации сурьмы, никеля и кобальта и близкларковые – меди и свинца. В остальном спектры сульфидов железа обнаруживают тренд обеднения всеми рассмотренными элементами. Для золота можно отметить заметное обогащение сурьмой, а также значимые концентрации меди, вольфрама и олова. В отношении Sb, W, Sn прослеживается подобие их распределения в арсенопирите и золоте самородном, что можно рассматривать как показатель геохимической родственности их происхождения. Остальные элементы характеризуются значительно низкими концентрациями относительно состава верхней коры, при этом минимальные концентрации обнаруживает рубидий.

Распределение редкоземельных элементов. Сумма редкоземельных элементов в рассматриваемых пробах арсенопирита, пирита, пирротина и золота изменяется от 0,36 до 111,13 г/т (табл. 3). Минимальные содержания лантанидов характерны для самородного золота (\mathbb{N} 26-3, 40-3) и пирротина (\mathbb{N} 64), а наиболее высокие – для арсенопиритов (\mathbb{N} 61–63). Подобное распределение отражает связь концентраций редкоземельных элементов с количеством микровключений и их составом в рассматриваемых минералах – наиболее высокие содержания REE характерны для арсенопирита, который богаче включениями.



Рис. 4. Спайдер-диаграммы распределения рассеянных элементов в изученных образцах Значения нормированы на состав верхней коры [McDonough, Sun, 1995]. Состав пород кординской свиты взят из работы [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)]. *а* – общая диаграмма; *b* – сульфиды железа и вмещающие породы; *c* – арсенопирит и вмещающие породы; *d* – золото и вмещающие породы

Fig. 4. Spider diagrams of distribution of trace elements in the studied specimens

Values scaled to the upper crust composition [McDonough, Sun, 1995]. Kordinskaya suite rock composition borrowed from the work [Likhanov, Reverdatto, Vershinin, 2006, average for two specimens (E-8 and E-10)]. a – general diagram; b – iron sulfides and hosting rocks; c – arsenopyrite and hoisting rocks; d – gold and hoisting rocks

Содержание REE в изученных образцах, г/т

Таблица 3 Table 3

		Content		studicu spec	mens, ppm			
№ обр.	61	62	63	64	65	26-3	40-3	Kd ¹
Минерал ²	Ars	Ars	Ars	Pyr	Py	Au	Au	Kd
La	4,815	20,410	2,762	0,254	0,950	0,553	0,088	77,5
Ce	11,487	49,491	7,325	0,601	2,015	0,968	0,183	136,5
Pr	0,908	6,014	0,710	0,045	0,193	0,087	0,016	19,5
Nd	3,283	23,796	3,004	0,150	0,789	0,294	0,039	64,5
Sm	0,661	4,762	0,874	0,030	0,214	0,053	0,010	11,5
Eu	0,110	0,633	0,195	0,010	0,053	0,015	0,002	2,0
Gd	0,601	2,761	1,103	0,040	0,260	0,066	0,008	9,45
Tb	0,094	0,279	0,202	0,006	0,046	0,010	0,001	1,3
Dy	0,580	1,234	1,477	0,041	0,270	0,062	0,007	7,3
Ho	0,127	0,219	0,356	0,008	0,055	0,013	0,001	1,4
Er	0,400	0,633	1,077	0,023	0,161	0,041	0,004	4,15
Tm	0,067	0,099	0,175	0,005	0,025	0,006	0,001	0,65
Yb	0,474	0,689	1,199	0,026	0,161	0,039	0,003	4,1
Lu	0,069	0,105	0,178	0,004	0,023	0,006	0,000	0,6
ΣREE	23 676	111 125	20.637	1 244	5 214	2 212	0.365	340.5

Content of REE in the studied specimens, ppm

Примечания:

¹ породы кординской свиты [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)];

Notes:

¹rocks of the Kordinskaya suite [Likhanov, Reverdatto, Vershinin, 2006, average for two specimens (E-8 and E-10)];

²Ars – arsenopyrite, Pyr – pyrrhotite, Py – pyrite, Au – gold.

²Ars – арсенопирит, Руг – пирротин, Ру – пирит, Аи – золото.

Индикаторные отношения для изученных образцов

Table 4

Таблица 4

Indicator ratios for the studied specimens

№ обр.	61	62	63	64	65	26-3	40-3	Kd ¹
Минерал ²	Ars	Ars	Ars	Pyr	Py	Au	Au	Kd ¹
∑REE	23,68	111,13	20,64	1,24	5,21	2,21	0,36	340,45
∑LREE	20,49	99,71	13,80	1,05	3,95	1,90	0,33	298,00
Σ MREE	0,77	5,39	1,07	0,04	0,27	0,07	0,01	13,50
$\overline{\Sigma}$ HREE	2,41	6,02	5,77	0,15	1,00	0,24	0,03	28,95
$\Sigma L/\Sigma H$	8,50	16,56	2,39	6,88	3,94	7,82	12,89	10,29
Eu/Eu* ³	0,53	0,53	0,61	0,90	0,68	0,75	0,72	0,58
Ce/Ce* ³	1,33	1,08	1,27	1,36	1,14	1,07	1,17	0,85
Tm/Tm* ³	1,00	0,97	1,00	1,26	1,01	0,98	1,04	1,00
TE3 ⁴	0,07	0,17	0,04	0,06	0,04	0,08	0,06	0,06
$TE4^4$	0,07	0,02	0,04	0,24	0,03	0,04	0,03	0,03
La_n/Yb_n^5	6,89	20,14	1,56	6,68	4,01	9,63	17,32	12,84
La_n/Sm_n^5	4,55	2,68	1,97	5,23	2,78	6,52	5,36	4,21
Gd_n/Yb_n^5	1,02	3,24	0,74	1,24	1,31	1,37	1,76	1,86
La_n/Yb_n^6	0,54	1,57	0,12	0,52	0,31	0,75	1,35	1,00
La_n/Sm_n^6	1,08	0,64	0,47	1,24	0,66	1,55	1,27	1,00
Gd_n/Yb_n^6	0,55	1,74	0,40	0,67	0,70	0,74	0,94	1,00
Th/U	4,31	4,98	5,70	1,11	2,07	6,09	12,10	7,09
Co/Ni	0,79	3,72	1,07	0,35	0,13	0,11	0,15	0,52
Hf/Sm	3,22	0,57	3,11	0,91	0,49	2,09	1,37	0,62
Nb/La	0,46	0,09	1,90	0,18	0,09	0,22	0,22	0,21
Th/La	0,48	0,14	1,93	0,23	0,10	0,35	0,97	0,25

Примечания:

¹ породы кординской свиты [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)];

² Ars – арсенопирит, Руг – пирротин, Ру – пирит, Аи – золото;

³ Се и Еu аномалии рассчитаны по формулам: Ce/Ce*=Ce_n/ $\sqrt{(La_n*Pr_n)}$ и Eu/Eu*=Eu_n/ $\sqrt{(Sm_n*Gd_n)}$, [Monecke et al., 2002a]. Аномалия тулия рассчитана аналогично: Tm/Tm*=Tm_n/ $\sqrt{(Er_n*Yb_n)}$;

⁴ расчет тэтрадного эффекта фракционирования REE (TE3, TE4) произведен по формулам:

$$TE3 = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\left[\frac{Tb}{Gd^{2/3}Ho^{1/3}} - 1\right]^2 + \left[\frac{Dy}{Gd^{1/3}Ho^{2/3}} - 1\right]^2\right)}$$
$$TE4 = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\left[\frac{Tm}{Er^{2/3}Lu^{1/3}} - 1\right]^2 + \left[\frac{Yb}{Er^{1/3}Lu^{2/3}} - 1\right]^2\right)},$$

взятых из работы [Monecke et al., 2002b];

⁵ отношение значений, нормированных на хондрит;

⁶отношение значений, нормированных на состав вмещающих пород кординской свиты.

Notes:

¹rocks of the Kordinskaya suite [Likhanov, Reverdatto, Vershinin, 2006, average for two specimens (E-8 and E-10)];

² Ars – arsenopyrite, Pyr – pyrrhotite, Py – pyrite, Au – gold.

³ Ce and Eu anomalies calculated with the formulas: $Ce/Ce^*=Ce_n/\sqrt{(La_n^*Pr_n)}$ and $Eu/Eu^*=Eu_n/\sqrt{(Sm_n^*Gd_n)}$, [Monecke et al., 2002a]. Thulium anomaly calculated similarly: $Tm/Tm^*=Tm_n/\sqrt{(Er_n^*Yb_n)}$;

⁴ calculation of the tetrahedral effect of REE fractioning (TE3, TE4) performed using the formulas:

$$TE3 = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\left[\frac{Tb}{Gd^{2/3} Ho^{1/3}} - 1 \right]^2 + \left[\frac{Dy}{Gd^{1/3} Ho^{2/3}} - 1 \right]^2 \right)}$$
$$TE4 = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\left[\frac{Tm}{Er^{2/3} Lu^{1/3}} - 1 \right]^2 + \left[\frac{Yb}{Er^{1/3} Lu^{2/3}} - 1 \right]^2 \right)},$$

borrowed from the work [Monecke et al., 2002b];

⁵Ratio of values scaled to chondrite;

⁶Ratio of values scaled to the composition of hoisting rocks of the Kordinskaya suite.

При нормировании на хондрит [McDonough, Sun, 1995] паттерны распределения REE характеризуются плавным уменьшением содержаний LREE (ΣLREE/ΣHREE=2,39–16,56; La_n/Yb_n=1,56–20,14) и

равномерным распределением HREE (Gd_n/Yb_n=0,74– 3,24) (табл. 4, рис. 5, *a*). Наиболее фракционированы в отношении распределения HREE и LREE образцы самородного золота (№ 40-3; ΣLREE/ΣHREE=12,89; La_n/Yb_n=17,32) и арсенопирита (№ 62; ΣLREE/ΣHREE=16,56; La_n/Yb_n=20,14). Образец арсенопирита № 63, напротив, отличается практически прямолинейным характером хондрит-нормированного спектра (рис. 5, *a*), индикаторные отношения для него составляют: ΣLREE/ΣHREE=2,39; La_n/Yb_n=1,56; La_n/Sm_n=1,97; Gd_n/Yb_n=0,74.

Для вмещающих регионально-метаморфизованных пород кординской свиты, не затронутых гидротермальным процессом, характерны более высокая сумма REE (340,45 г/т), пологий тренд снижения концентраций REE в ряду от La до Lu (ΣLREE/ΣHREE=10,29; La_n/Yb_n=12,84), равномерное распределение HREE (Gd_n/Yb_n=1,86) (данные о концентрациях REE в неизмененных породах кординской свиты взяты из работы [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006]. Значения отношений здесь и далее даются как среднее по двум образцам Е-8 и Е-10). Относительно вмещающих пород все рассмотренные рудные минералы истощены REE, а паттерны их распределения, в целом, сходны с таковыми для вмещающих пород (за исключением обр. № 63), что может указывать на вынос металлов из пород при рудообразовании [Кun et al., 2014]. Однако присутствующие отличия (разная степень дифференциации REE) могут свидетельствовать о привносе части вещества из другого источника.





a – значения нормированы на хондрит [McDonough, Sun, 1995]; *b* – значения нормированы на состав вмещающих пород кординской свиты [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006, среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10)]

Fig. 5. REE distribution in the studied specimens

a – values scaled to chondrite [McDonough, Sun, 1995]; b – values scaled to the composition of hoisting rocks of the Kordinskaya suite [Likhanov, Reverdatto, Vershinin, 2006, average for two specimens (E-8 and E-10)]

Нормированные на состав вмещающих пород кординской свиты концентрации REE в рудных минералах показывают преобладающий тренд концентрирования HREE относительно LREE (отношение La_n/Yb_n изменяется от 0,12 до 1,57) (рис. 5, *b*; табл. 4). В целом значения отношений La_n/Yb_n = = 0,12-1,57; La_n/Sm_n = 0,47-1,55; Gd_n/Yb_n = 0,40-1,74показывают значительное выполаживание REEспектров. Наиболее плоской формой характеризуется спектр самородного золота (№ 40-3), отношения La_n/Yb_n , La_n/Sm_n , Gd_n/Yb_n стремятся к единице (табл. 4; рис. 5, b). Такое поведение REE указывает на наследование состава вмещающих пород [Борисов и др., 2011], а в случае с самородным золотом косвенно подтверждает выводы В.Г. Петрова о первично-осадочной природе золота региона, которое при гидротермальном процессе могло претерпеть ремобилизацию и переотложение.

Единично устанавливается наличие тэтрадного эффекта фракционирования REE для третьей (TE3) и четвертой (ТЕ4) тэтрады (табл. 4). В первом случае (№ 62, арсенопирит) проявлен слабый ТЕЗ W-типа, а во втором – ТЕ4 М-типа (№ 64, пирротин). ТЕ4 М-типа обусловлен наличием слабой положительной аномалии тулия (1,26). Подобная аномалия отмечалась А.Н. Некрасовой с соавторами для самородного золота Енисейско-Восточно-Саянской провинции [Некрасова и др., 2010]. Наличие ТЕ REE может указывать на магматическую или высокотемпературную дифференциацию вещества [Мопесke et al., 2002b].

Об участии глубинного флюида при рудообразовании может говорить слабая отрицательная корреляция ΣREE и Eu/Eu*, проявленная для изученных проб [Знаменский и др., 2014]. Такой флюид мог быть связан с постмагматическими эманациями Чиримбинского массива гранитоидов, связь оруденения с которым подтверждается термобарогеохимическими исследованиями флюидных включений и определениями изотопного состава серы сульфидной [Гибшер и др., 2017]. Однако низкие концентрации REE и их паттерны с тенденцией обогащения LREE указывают на флюид метаморфического генезиса [Горячев и др., 2008; Волков, Мурашов, Сидоров, 2016].

Поведение европия характеризуется доминирующей отрицательной аномалией, абсолютное значение которой изменяется от 0,90 до 0,53 (см. табл. 4; рис. 5, а). Церий проявляет тенденцию к накоплению в рассмотренных образцах, что выражено в положительной аномалии с абсолютными значениями от 1,07 до 1.36. Наличие отрицательных аномалий европия в комбинации с положительными – церия, указывает на высокую степень восстановленности рудообразующего флюида [Kun et al., 2014]. Индикатором окислительно-восстановительных свойств флюида является Th/U отношение, значение которого для изученных образцов выше единицы и изменяется от 1,11 до 12,10, также указывая на восстановительный характер флюида. Восстановленность рудообразующего флюида подтверждается и отношением алканов к алкенам, которое в нашем случае выше единицы. В газовой фазе включений в сульфидах и кварце месторождения доминируют алканы [Гибшер и др., 2017].

Полученные данные говорят о том, что сульфиды и золото преимущественно концентрируют LREE и в то же время деплетированы HFSE, что подтверждается отношениями Hf/Sm, Nb/La и Th/La, значения которых обычно меньше единицы (табл. 4). Такое поведение рассматриваемых элементов указывает на обогащение флюида хлоридными комплексами. Обогащение гидротерм фтором ведет к одновременному концентрированию REE и HFSE, при этом отношения Hf/Sm, Nb/La и Th/La больше единицы, что характерно для образца арсенопирита (№ 63). Однако, термобарогеохимические исследования подтверждают наличие только хлоридных комплексов [Гибшер и др., 2017].

Индикаторным отношением, указывающим на температуру образования минералов, является

Со/Ni-отношение. Его значение для изученных образцов изменяется от 0,11 до 3,72 (табл. 4). Для большинства образцов Co/Ni меньше либо близко к единице, что говорит о низкой и средней температуре минералообразования. Для образца арсенопирита (№ 62) Co/Ni = 3,72, что может быть интерпретировано локальным увеличением температуры при образовании минерала либо о возможном влиянии глубинных гидротерм [Kun et al., 2014]. Средние температуры рудообразования подтверждаются термобарогеохимическими исследованиями жильного кварца месторождения. Исследование показывает, что месторождение сформировано при температуре 180-410°С и давлении 0,2-3,3 кбар [Гибшер и др., 2017]. Распределение благородных металлов. Из благородных металлов в сульфидах преобладает серебро (табл. 5). Максимальные его концентрации (10,6-18,1 г/т) определены в арсенопиритах и пирите. Для образца пирротина характерно минимальное содержание металла – 3,6 г/т. Содержание золота значительно ниже и изменяется от 2,1 до 4,9 г/т. Из элементов платиновой группы преобладает палладий с концентрациями от 0,0n (для пирита и пирротина) до 0,4 г/т (для арсенопиритов). Концентрации платины не превышают 0,0n г/т в арсенопиритах и 0,00n г/т в пирите, для пирротина содержание металла ниже предела обнаружения. Максимальные концентрации рения (0,0n г/т) установлены для образцов арсенопирита (№ 62) и пирротина (№ 64), для остальных сульфидов доля рения не превышает 0,00n г/т. Рутений во всех сульфидах содержится в количествах не более тысячных долей грамма на тонну.

Самородное золото характеризуется пробой 902– 908‰ (табл. 5). Основным примесным элементом является серебро в количестве до 9,8 мас. %. Также характерна примесь палладия до 1,9 г/т и платины до 0,8 г/т. Содержания рутения не превосходят 0,00п г/т, рений не определялся.

> Таблица 5 Table 5

№ обр.	61	62	63	64	65	26-3	40-3
Минерал	Ars	Ars	Ars	Pyr	Py	Au	Au
Ru	0,004	0,003	0,002	0,006	0,002	0,000	0,002
Pd	0,145	0,235	0,387	0,015	0,072	1,931	1,256
Ag	18,084	11,495	10,593	3,623	11,915	9,11 ¹	9,82 ¹
Pt	0,037	0,044	0,044	0,000	0,004	0,829	0,030
Au	4,920	3,608	2,395	2,626	2,111	89,47 ¹	90,18 ¹
Re	0,003	0,029	0,008	0,025	0,001	_	_
Au/Ag	0,27	0,31	0,23	0,72	0,18	9,82	9,18

Содержание благородных металлов в изученных образцах, г/т Content of precious metals in the studied specimens, ppm

Примечание:

¹ в мас. % по данным микрорентгеноспектрального анализа. СЭМ Tescan Vega III SBH с ЭДС Oxford X-Act, анализ выполнен в R&D центре НорНикель ИГДГиГ СФУ, г. Красноярск, аналитик С.А. Сильянов.

Note:

¹ in wt. % as per the data of the X-ray microspectral analysis. SEM Tescan Vega III SBH with EDS Oxford X-Act, analyzed in the Norilsk Nickel R&D center of the Institute for Mining, Geology and Geotechnology of the Siberian Federal University, Krasnoyarsk by S.A. Silyanov.

Золото-серебряное отношение в сульфидах колеблется в узком диапазоне 0,18–0,72, а в самородном золоте возрастает до 9,18–9,82. По существующим представлениям, в месторождениях, где самородное золото является основным минералом Au и Ag, величина Au/Ag в рудах должна приближаться к величине отношения в самородном золоте [Пальянова, 2008]. На основании полученных нами данных, можно предполагать наличие других минералов серебра (например, акантита, ютенбогаардтита и др.) в рудах месторождения Панимба. Наличие сульфидов золота и серебра не отмечалось ранее в рудах месторождения Панимба, однако на основании золотосеребряного отношения в сульфидах можно предполагать, что они имеются.

Заключение

1. Абсолютный возраст кварцевого жильнопрожилкового золото-сульфидно-вкрапленного оруденения месторождения Панимба лежит в интервале 817,2±5,3-744±17 млн лет (по мусковиту, Ar-Ar метод) и 815,0±37,6-762,3±33,3 млн лет (по циркону из рудного сланца, U-Pb метод). Возраст регионального метаморфизма оценен в 960±32-889,0±26,6 млн лет. Гранитообразование и сопутствующий контактовый метаморфизм произошли 868,9±6,5 млн л. н.

2. Жильный кварц месторождения сформирован Mg-Na-Cl-содержащими водно-углекислотно-углеводородными флюидами соленостью 8–23 мас. % NaClэкв в интервале температур и давлений 180–410°С, 0,2–3,3 кбар соответственно. Температуры формирования сульфидов укладываются в этот интервал: арсенопирит 300–460°С, пирротин 258–359°С. Пиковые температуры образования углеродистого вещества в кварце (248–587°С) и сланцах (201–610°С) незначительно выше.

3. Рудоносные флюиды средних-низких температур характеризовались высокой восстановленностью, что подтверждается наличием положительных аномалий церия и отрицательных – европия; значением Th/U>1; отношением алканов к алкенам в сульфидах и кварце месторождения (больше единицы), а также преобладанием хлоридных комплексов.

4. Арсенопирит месторождения характеризуется системным дефицитом железа и преобладанием серы над мышьяком. Для минерала характерна структурная разупорядоченность, выраженная в образовании позиций железа с ближайшим окружением с преобладанием серы и мышьяка, при этом доля атомов железа с преобладанием серы выше, что согласуется с данными химического состава.

5. Рассмотренные арсенопириты наиболее насыщены микровключениями (рудные и породообразующие минералы, а также минералы – носители редких и рассеянных элементов). В пирите и пирротине микровключений значительно меньше, а в золоте самородном они отсутствуют. Отмечается корреляция содержания REE от количества микровключений в минерале.

6. Пирротин месторождения характеризуется слабым дефицитом железа. Пирит крайне стехиометричен, что подтверждается мессбауэровскими данными, которые показывают, что 98% атомов железа находятся в окружении, соответствующим минералу. Самородное золото месторождений высокопробно (902–908‰) и обнаруживает значительные примеси только серебра.

7. Распределение рассеянных элементов показывает схожесть составов для групп минералов: арсенопирит, пирит и пирротин, золото. Арсенопирит характеризуется более близким микроэлементным составом по отношению к вмещающим породам. Самородное золото и арсенопирит схожи по распределению Sb, W и Sn. Все изученные минералы характеризуются повышенными содержаниями сурьмы, при отсутствии в рудах макроскопических выделений минералов этого элемента.

8. Золото-серебряное отношение в сульфидах (0,18–0,72) и самородном золоте (9,18–9,82) указывает на возможность обнаружения в рудах сульфидов серебра и золота (например, акантита, ютенбогаардтита и др.).

9. Арсенопирит почти всегда проявлен в рудах в виде метакристаллов, футляровидных образований и пойкилобластов, содержащих многочисленные включения породообразующих и рудных минералов. Для минерала также характерна особенность включать в себя минералы, содержащие редкие и рассеянные элементы (циркон, монацит, торит, апатит). Для сульфидов железа (пирит, пирротин) количество микровключений минимальное, а в самородном золоте минеральные включения почти не встречаются. Наличие подобных закономерностей говорит о своеобразности механизма роста арсенопирита и других сульфидов. На эти особенности арсенопирита следует обращать внимание при генетической интерпретации геохимических данных.

10. Полученные данные по изучению распределения редких элементов в сульфидах и золоте позволяют предполагать комплексный источник рудного вещества. Так схожесть распределения REE в рудных минералах и вмещающих породах, а также выполаживание спектров при нормировании на состав вмещающих пород говорит о наследовании части вещества протолита при рудообразовании. В целом низкие концентрации редких земель и спектры их распределения с обогащением LREE говорят о метаморфогенной природе рудного флюида. В противоположность этому наличие тэтрадных эффектов фракционирования лантанидов, отрицательная корреляция Σ REE и Eu/Eu* и высокие отношения Co/Ni указывают на участие глубинных эманаций. Полигенность рудного флюида подтверждается и изотопией серы сульфидной, данные которой говорят о связи оруденения с интрузиями гранитов и вовлечении в процесс осадочной серы. На связь оруденения с гранитоидным магматизмом также указывает и наличие высокосоленых флюидов во вторичных включениях кварца место-

рождения. Интересной особенностью является появление положительной тулиевой аномалии, отмеченной нами для ряда месторождений кряжа, в том числе и Панимбы. Учитывая литературные данные о изучении микроэлементного состава самородного золота, аномалия тулия характерна для руд региона и может рассматриваться как типоморфный признак.

ЛИТЕРАТУРА

Бернштейн П.С. Условия локализации различных типов золоторудных месторождений Енисейского кряжа // Труды ЦНИГРИ. 1962. № 43. С. 47–55.

Борисов М.В., Волкова М.М., Бычков Д.А., Бычкова Я.В. Распределение редкоземельных элементов в рудных телах Джимидонского полиметаллического месторождения и вмещающих породах (Северная Осетия, Россия) // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2011. № 4. С. 48–52.

Волков А.В., Мурашов К.Ю., Сидоров А.А. Геохимические особенности руд месторождения золота Наталкинское – крупнейшего на северо-востоке России // Доклады академии наук. 2016. Т. 466, № 5. С. 574–577.

Гибшер Н.А., Рябуха М.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Хоменко М.О., Бульбак Т.А., Некрасова Н.А. Характеристика металлоносных флюидов и возраст формирования золоторудного месторождения Панимба (Енисейский кряж, Россия) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58, № 11. С. 1721–1741.

Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (северо-восток России) // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50, № 5. С. 414–444.

Знаменский С.Е. Редкоземельные элементы и иттрий в кальците и пирите орловского месторождения золота (южный Урал) // Литосфера. 2017. № 1. С. 135–141.

Знаменский С.Е., Мичурин С.В., Веливецкая Т.А., Знаменская Н.М. Структурные условия формирования и возможные источники рудного вещества Ганеевского месторождения золота (Южный Урал) // Литосфера. 2014. № 6. С. 118–131.

Кирик С.Д., Сазонов А.М., Сильянов С.А., Баюков О.А. Исследование разупорядочения в структуре природного арсенопирита рентгеноструктурным анализом поликристаллов и ядерным гамма-резонансом // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Техника и технологии. 2017. № 10 (5). С. 578–592.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Вершинин А.Е. Геохимические свидетельства природы протолита железистоглиноземистых метапелитов Кузнецкого Алатау и Енисейского кряжа // Геология и геофизика. 2006. Т. 47, № 1. С. 119–131.

Некрасова А.Н., Николаева Л.А., Миляев С.А., Яблокова С.В. Первые данные о распределении РЗЭ, Li, Rb, Cs, Sr, Ва в самородном золоте месторождений основных золотоносных провинций России // Доклады академии наук. 2010. Т. 432, № 5. С. 660–663.

Некрасова Н.А., Рябуха М.А., Сильянов С.А. КР-спектроскопия твердого углеродистого вещества в жильном кварце золоторудного месторождения Панимба (Енисейский кряж) // 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Материалы семинара / ред. А.Н. Втюрин. Красноярск : Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2017. 232 с.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 221 с.

Петров В.Г. Условия золотоносности северной части Енисейского кряжа. Новосибирск : Наука, 1974. 138 с.

Петровская Н.В. Золотое оруденение Енисейского кряжа и особенности процессов формирования золотоносных руд : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 1954. 326 с.

Полева Т.В., Сазонов А.М. Геология золоторудного месторождения Благодатное в Енисейском кряже. М. : Экономическая газета, 2012. 290 с.

Сазонов А.М., Ананьев А.А., Полева Т.В., Хохлов А.Н., Власов В.С., Звягина Е.А., Федорова А.В., Тишин П.А., Леонтьев С.И. Золоторудная металлогения Енисейского кряжа: геолого-структурная позиция, структурные типы рудных полей // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Техника и технологии. 2010. № 4 (3). С. 371–395.

Сазонов А.М., Некрасова Н.А., Звягина Е.А., Тишин П.А. Геохронология гранитов, вмещающих сланцев и руд месторождения золота «Панимба» (Енисейский кряж) // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Техника и технологии. 2016. № 9 (2). С. 174–188.

Сазонов А.М., Кирик С.Д., Сильянов С.А., Баюков О.А., Тишин П.А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский кряж) // Минералогия. 2016. № 3. С. 53–70.

Сердюк С.С., Коморовский Ю.Е., Зверев А.И., Ояберь В.К., Власов В.С., Бабушкин В.Е. Кириленко В.А., Землянский С.А. Модели месторождений золота Енисейской Сибири. Красноярск : СФУ, 2010. 584 с.

Beyssac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J.N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // Journal Metamorphic Geol. 2002. № 20. P. 859–871.

Guangzhou M., Renmin H., Jianfeng G., Weiqiang L., Kuidong Z., Guangming L., Huijuan L. Existing forms of REE in goldbearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China // Journal of Rare Earths. 2009. V. 27 (6). P. 1079–1087.

Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Can. Mineral. 1976. № 14. P. 364–386.

Kun L., Ruidong Y., Wenyong C., Rui L., Ping T. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China // Chin. J. Geochem. 2014. № 33. P. 109–118.

Lambert J.M., Simkovich G., Walker P.L. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation // Metallurgical and materials transformations B. 1998. V. 29B. P. 951–963.

McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. № 120. P. 223–253.

Monecke T., Kempe U., Götze J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study // Earth and Planetary Science Letters. 2002a. № 202. P. 709–724.

Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sals M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002b. V. 66 (7). P. 1185–1196.

Scott S.D. Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments // Min. Mag. 1983. V. 47. P. 427–435.

Toulmin P., Barton P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1964. V. 288. P. 641–671.

Авторы:

Сильянов Сергей Анатольевич, ведущий инженер, ассистент кафедры геологии, минералогии и петрографии ИГДГиГ СФУ, инженер R&D центра НорНикель ИГДГиГ СФУ, Красноярск, Россия. E-mail: silyanov-s@mail.ru

Сазонов Анатолий Максимович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геологии, минералогии и петрографии ИГДГиГ СФУ, Красноярск, Россия. E-mail: sazonov_am@mail.ru

Тишин Платон Алексеевич, кандидат геолого-минералогических наук, и.о. декана, геолого-географический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: tishin_pa@mail.ru

Некрасова Наталья Александровна, ассистент кафедры геологии, минералогии и петрографии ИГДГиГ СФУ, Красноярск, Россия. E-mail: natalja_nekrasova@mail.ru

Лобастов Борис Михайлович, ассистент кафедры геологии, минералогии и петрографии ИГДГиГ СФУ, инженер R&D центра НорНикель ИГДГиГ СФУ, Красноярск, Россия. E-mail: lbm02@ya.ru

Звягина Елена Александровна, кандидат геолого-минералогических наук, профессор кафедры геологии, минералогии и петрографии ИГДГиГ СФУ, Красноярск, Россия. E-mail: elena zv@mail.ru

Рябуха Мария Алексеевна, научный сотрудник, лаборатория термобарогеохимии, Институт геологии ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: marya.ryabukha@mail.ru

Geosphere Research, 2018, 3, 6-21. DOI: 10.17223/25421379/8/1

S.A. Silyanov¹, A.M. Sazonov¹, P.A. Tishin², N.A. Nekrasova¹, B.M. Lobastov¹, Ye.A. Zvyagina¹, M.A. Ryabukha³

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

² National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

³ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

GEOCHEMICAL INDICATORS OF THE GENESIS OF THE PANIMBA GOLD DEPOSIT AT THE YENISEI RIDGE (SIBERIA, RUSSIA)

The paper provides the data of study of rare and trace elements as well as precious metals distribution in sulfides and gold of the Panimba deposit (Yenisei Ridge). Our previous studies show that vein quartz of the deposit was formed by Mg-Na-Cl-containing water-carbon dioxide-hydrocarbon fluids with the salinity of 8–23 wt. % NaCl-eq., in the range of temperatures and pressures of 180–410°C, 0.2-3.3 kbar, respectively. The temperatures of sulfide formation fall within the range: arsenopyrite 300–460°C, pyrrhotite 258–359°C; and the peak temperatures of the carbonaceous substance formation in quartz (248–587°C) and slate (201–610°C) are insignificantly higher. Based on the dating performed the absolute age of quartz vein-veinlet gold-sulfide-disseminated mineralization has been determined, which is within 817.2±5.3–744±17 Ma (as per muscovite, Ar-Ar method) and 815.0±37.6–762.3±33.3 Ma (as per zircon from ore slate, U-Pb-method).

The mineralogical and geochemical studies show that the studied specimens of arsenopyrite of the deposit are characterized by systematic iron deficit and sulfur over arsenic predominance. Structural disorder is typical for the mineral, expressed in the formation of iron positions with the nearest-neighbor environment, with the predominance of sulfur and arsenic; meanwhile, the share of iron atoms with sulfur predominance is higher, which agrees with the data of the chemical composition. Pyrrhotite of the deposit differs in weak deficiency of iron. Pyrite is extremely stoichiometric, which is confirmed by the Moessbauer data indicating that 98 % of iron atoms are in the environment corresponding to the mineral. Native gold of the deposit is high-carat (902–908 ‰) and has significant silver impurities only. Arsenopyrites of the deposit are saturated with microinclusions foremost (ore and rock-forming minerals as well as minerals-carriers of rare and trace elements). There are significantly less microinclusions in pyrite and pyrrhotite, and they are absent in native gold.

The distribution of trace elements demonstrates the similarity of compositions for the groups of minerals: arsenopyrite, pyrite and pyrrhotite, gold. Arsenopyrite is characterized by more similar microelement composition in relation to hoisting rocks. Native gold and arsenopyrite are similar in the distribution of Sb, W and Sn. Arsenopyrite and iron sulfides have similar trends of nickel, cobalt and antimony distribution. All studied minerals are characterized by elevated antimony grades.

The data on the study of rare elements distribution received allows assuming the integrated source of the ore substance. REE patterns indicate the inheritance of the composition of hoisting rocks, the metamorphogenic nature of the fluid and presence of a deep source. The isotopy of sulfide sulfur speaks to the mineralization relation to granite intrusions and involvement of sedimentary sulfur in the process. The presence of highly mineralized fluids in secondary inclusions of quartz of the deposit speaks to the mineralization relation to granitoid magmatism, too.

Ore-bearing fluids of medium and low temperatures were characterized by strong reduction nature, which is confirmed by the presence of positive cerium anomalies and negative europium anomalies; the Th/U>1 value, the alkane to alkene ratio in sulfides and quartz of the deposit (over one) and the predominance of chloride complexes.

The gold-silver ratio in sulfides (0.18–0.72) and native gold (9.18–9.82) indicates the possibility of detection in the ores of silver and gold sulfides (for example acanthite, yutenbogaardtite, etc.).

The data received testifies to the correlation of grades of rare and trace elements with the number of microinclusions in arsenopyrite, which shall be taken into account during such studies.

Keywords: Panimba gold ore deposit, rare and dispersed elements, precious metals, substance sources, ICP-MS

References

Bershtein P.S. Usloviya lokalizatsii razlichnykh tipov zolotorudnykh mestorozhdeniy Eniseyskogo kryazha [Localization conditions of various types of the Yenisei ridge gold deposits] // Trudy TsNIGRI, 1962, 43, pp. 47–55. In Russian

Borisov M.V., Volkova M.M., Bychkov D.A., Bychkova Ya.V. Raspredelenie redkozemel'nykh elementov v rudnykh telakh Dzhimidonskogo polimetallicheskogo mestorozhdeniya i vmeshchayushchikh porodakh (severnaya Osetiya, Rossiya) [Rare-earth elements distribution in ore bodies of base-metal Dzhimi deposit and host rocks (North Ossetia, Russia)] // Moscow University Geology Bulletin. 2011. № 4. pp. 48–52. In Russian

Volkov A.V., Murashov K.Y., Sidorov A.A. Geochemical peculiarities of ores from the largest Natalka gold deposit in Northeastern Russia // Doklady Earth Sciences. 2016. T. 466. № 2. pp. 161-164.

Gibsher N.A., Tomilenko A.A., Sazonov A.M., Bul'bak T.A., Khomenko M.O., Ryabukha M.A., Shaparenko E.O., Sil'yanov S.A., Nekrasova N.A. Ore-bearing fluids of the Eldorado gold deposit (Yenisei Ridge, Russia) // Russian Geology and Geophysics. 2018. T. 59. pp. 983–996.

Goryachev N.A., Vikent'eva O.V., Bortnikov N.S., Prokof'ev V.Yu, Alpatov V.A., Golub V.V. *Natalkinskoe zolotorudnoe mes*torozhdenie mirovogo klassa: raspredelenie RZE, flyuidnye vklyucheniya, stabil'nye izotopy kisloroda i usloviya formirovaniya rud (severo-vostok Rossii) [The World-Class Natalka Gold Deposit, Northeast Russia: REE Patterns, Fluid Inclusions, Stable Oxygen Isotopes, and Formation Conditions of Ore] // Geology of Ore Deposits. 2008. T. 50. № 5. pp. 414–444. In Russian

Znamensky S.E. *Redkozemel'nye elementy i ittriy v kal'tsite i pirite orlovskogo mestorozhdeniya zolota (yuzhnyy Ural)* [Rare earth elements and yttrium in calcite and pyrite of the Orlovka gold deposit (the Southern Urals)] // LITHOSPHERE (Russia). № 1. pp. 135–141. In Russian

Znamensky S.E., Michurin S.V., Velivetskaya T.A., Znamenskaya N.M. *Strukturnye usloviya formirovaniya i vozmozhnye istochniki rudnogo veshchestva Ganeevskogo mestorozhdeniya zolota (Yuzhnyy Ural)* [Structural conditions of formation and ore material sources of the Ganeevka gold deposit (Southern Ural)] // LITHOSPHERE (Russia). 2014. № 6. pp. 118–131. In Russian

Kirik S. D., Sazonov A. M., Sil'yanov S. A., Bayukov O. A. *Issledovanie razuporyadocheniya v strukture prirodnogo arsenopirita rentgenostrukturnym analizom polikristallov i yadernym gamma-rezonansom* [Investigation of Disordering in Natural Arsenopirite by X-Ray Powder Crystal Structure Analysis and Nuclea Gamma Resonance] // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2017. 10(5). pp. 578–592. In Russian

Likhanov I.I., Reverdatto V.V., Vershinin A.E. Geochemical evidences for protolith origin of Fe-and Al-rich metapelites from Kuznetsk Alatau and Yenisey Ridge // Russian Geology and Geophysics. 2006. T. 47. № 1. pp. 120–133.

Nikolaeva L.A., Nekrasova A.N., Milyaev S.A., Yablokova S.V. Pervye dannye o raspredelenii RZE, Li, Rb, Cs, Sr, Ba v samorodnom zolote mestorozhdeniy osnovnykh zolotonosnykh provintsiy Rossii [First data on distribution of REE, Li, Rb, Cs, Sr, and Ba in native gold from deposits of the main gold-bearing provinces of Russia] // Doklady Earth Sciences. 2010. T. 432. № 5. pp. 660–663. In Russian

Nekrasova A.N., Ryabuha M.A., Sil'yanov S. A. *KR-spektroskopiya tverdogo uglerodistogo veshchestva v zhil'nom kvartse zolotorudnogo mestorozhdeniya Panimba (Eniseyskiy kryazh)* [Raman spectroscopy of the solid carbonaceous material in the vein quartz of Panimba gold deposit (Yenisei ridge)] // Krasnoyarsk, Kirensky Institute of Physics Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2017, p. 232. In Russian

Pal'yanova G.A. Fiziko-khimicheskie osobennosti povedeniya zolota i serebra v protsessakh gidrotermal'nogo rudoobrazovaniya: monografiya [Physicochemical features of the behavior of gold and silver in processes of hydrothermal ore formation: monograph]. Novosibirsk, 2008, 221 p. In Russian

Petrov V.G. Usloviya zolotonosnosti severnoy chasti Eniseyskogo kryazha: monografiya [Conditions of gold content in Northern part of Yenisei ridge: monograph]. Novosibirsk, 1974, 138 p. In Russian

Petrovskaya N.V. Zolotoe orudenenie Eniseyskogo kryazha i osobennosti protsessov formirovaniya zolotonosnykh rud // Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni doktora geologo-mineralogicheskikh nauk [Gold mineralization of the Yenisei Ridge and features of the formation of gold ores // Thesis for the degree of Doctor of Geological and Mineralogical Sciences.]. Moscow, 1954, 326 p. In Russian

Poleva T.V., Sazonov A.M. Geologiya zolotorudnogo mestorozhdeniya Blagodatnoe v Eniseyskom kryazhe [Geology of gold ore deposit Blagodatnoye in the Yenisei ridge]. Moscow, 2012, 290 p. In Russian

Sazonov A. M., Ananyev A. A., Poleva T. V., Khokhlov A. N., Vlasov V. S., Zvyagina E. A., Fedorova A. V., Tishin P. A., Leontyev S. I. *Zolotorudnaya metallogeniya Eniseyskogo kryazha: geologo-strukturnaya pozitsiya, strukturnye tipy rudnykh poley* [Gold-ore Metallogeny of the Yenisey Ridge: Geological-Structural Province, Structural Types of ore Fields] // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2010. 4(3). pp. 371–395. In Russian

Sazonov A. M., Nekrasova N. A., Zvyagina E. A., Tishin P. A. *Geokhronologiya granitov, vmeshchayushchikh slantsev i rud mes*torozhdeniya zolota «Panimba» (Eniseyskiy kryazh) [Geochronology of Granites, Surrounding Schists and Ores of the Panimba Gold Deposit (the Yenisey Ridge)] // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2016. 9(2). pp. 174–188. In Russian

Sazonov A.M., Kirik S. D., Sil'yanov S. A., Bayukov O.A., Tishin P. A. *Tipomorfizm arsenopirita zolotorudnykh mestorozhdeniy Blagodatnoe i Olimpiada (Eniseyskiy kryazh)* [Typomorphism of arsenopyriye from the Blagodatnoe and Olimpiada gold deposits (Yenisey Ridge)] // Mineralogy. 2016. № 3. pp. 53–70. In Russian

Serdiuk S.S., Komorovsky Yu.E., Zverev A.I., Oyaber V.K., Vlasov V.S., Babushkin V.E., Kirilenko V.A., Zemlyansky S.A. *Modeli mestorozhdeniy zolota Eniseyskoy Sibiri* [Gold deposits' models of Yenisean Siberia]. Krasnoyarsk, Siberian Federal University, 2010. 584 p. In Russian

Beyssac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J.N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. metamorphic Geol. 2002. 20. pp. 859–871.

Guangzhou M., Renmin H., Jianfeng G., Weiqiang L., Kuidong Z., Guangming L., Huijuan L. Existing forms of REE in goldbearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China // Journal of Rare Earths. 2009. V. 27(6). pp. 1079–1087. Kretschmar, U., Scott, S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Can. Mineral. 1976. 14. pp. 364–386.

Kun L., Ruidong Y., Wenyong C., Rui L., Ping T. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China // Chin.J.Geochem. 2014. 33. pp. 109–118.

Lambert J.M., Simkovich G., Walker P.L. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation // Metallurgical and materials transformations B. 1998. V. 29B. pp. 951–963.

McDonough W. F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. 120. pp. 223-253.

Monecke T., Kempe U., Götze J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study // Earth and Planetary Science Letters. 2002. 202. pp. 709–724.

Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sals M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66(7). pp. 1185–1196.

Scott S.D. Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments // Min. Mag. 1983. V. 47. pp. 427–435.

Toulmin P., Barton P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1964. V. 288. pp. 641-671.

Authors:

Silyanov Sergey A., Lead Engineer, Assistant Professor, Department of Geology, Mineralogy and Petrography, Engineer, Norilsk Nickel R&D center, Institute of Mining, Geology and Geotechnology, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: si-lyanov-s@mail.ru

Sazonov Anatoly M., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Professor, Department of Geology, Mineralogy and Petrography, Institute of Mining, Geology and Geotechnology, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: sazonov am@mail.ru

Tishin Platon A., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Acting Dean, Geology and Geography Faculty, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: tishin_pa@mail.ru

Nekrasova Natalya A., Assistant Professor, Department of Geology, Mineralogy and Petrography, Institute of Mining, Geology and Geotechnology, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: natalja nekrasova@mail.ru

Lobastov Boris M., Assistant, Department of Geology, Mineralogy and Petrography, Engineer, Norilsk Nickel R&D center, Institute of Mining, Geology and Geotechnology, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: lbm02@ya.ru

Zvyagina Yelena A., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Professor, Department of Geology, Mineralogy and Petrography, Institute of Mining, Geology and Geotechnology, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: elena zv@mail.ru

Ryabukha Maria A., Researcher, Laboratory of Thermobaric Geochemistry, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia. E-mail: marya.ryabukha@mail.ru