ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД РУДОНОСНОГО МАССИВА МАЛЮТКА (ХУДОЛАЗОВСКИЙ КОМПЛЕКС, ЮЖНЫЙ УРАЛ): СВИДЕТЕЛЬСТВА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИДЕРОФИЛЬНЫХ И ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. Р. Рахимов

Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа

rigel92@mail.ru

Гидротермальные процессы играют большую роль в перераспределении рудных элементов, но на крупных объектах охарактеризовать их качественные и количественные параметры бывает сложно. Компактное однородное строение ультраосновного массива Малютка худолазовского дифференцированного комплекса даёт хорошую возможность охарактеризовать особенности гидротермального перераспределения в нём мобильных элементов.

Методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) изучены геохимические особенности безрудных и рудоносных, различно изменённых пород массива Малютка. Результаты показывают сильное истощение руд сидерофильными (Ni, Co) и халькофильными (S, Cu, As, Se, Cd, Bi, Pb и многими другими) элементами при гидротермальном воздействии, что согласуется с постмагматическим растворением и замещением сульфидных минералов не только вторичными сульфидами, но и силикатами. Выщелачивание привело к перераспределению этих элементов, в основном к рассеиванию, как внутри массива, так и за его пределами. Большинство литофильных макро- и микроэлементов не испытали существенного гидротермального перераспределения.

Ключевые слова: худолазовский комплекс, массив Малютка, гидротермальный метасоматоз, геохимия, сидерофильные и халькофильные элементы.

GEOCHEMICAL FEATURES OF MALYUTKA ORE-BEARING MASSIF ROCKS, KHUDOLAZ COMPLEX, SOUTH URALS: EVIDENCE OF HYDROTHERMAL REPRECIPITATION OF SIDEROPHILE AND CHALCOPHILE ELEMENTS

I. R. Rakhimov

Institute of geology UFRS RAS, Ufa

Hydrothermal processes play an important role in the reprecipitation of ore elements, but it is difficult to characterize their qualitative and quantitative parameters for large objects. The compact homogeneous internal structure of the ultramafic massif Malyutka of the Khudolaz differentiated complex provides a good opportunity to characterize the features of the hydrothermal reprecipitation of mobile elements in it.

The geochemical features of barren and ore-bearing variously altered rocks of the Malyutka massif have been studied using the methods of X-ray fluorescence (XRF) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP MS) analyzes. The results show a strong depletion of ores by siderophile (Ni, Co) and chalcophile (S, Cu, As, Se, Cd, Bi, Pb and many others) elements under hydrothermal influence, which is consistent with the postmagmatic dissolution and replacement of sulfide minerals not only by secondary sulfides, but also silicates. Leaching led to a reprecipitation of these elements, mainly to dispersion, both inside the intrusion and outside it. Most lithophile macro- and microelements have not reprecipitated significantly in hydrothermal conditions.

Keywords: Khudolaz complex, Malyutka massif, hydrothermal metasomatism, geochemistry, siderophile and chalcophile elements.

Введение

Худолазовский дифференцированный комплекс (U-Pb-изотопный возраст ~ 325 млн лет), локализованный в центральной части Южного Урала, характеризуется специфичным геологическим строением и геохимическими характеристиками [1]. Он объединяет более 50 мелких массивов, прорывающих среднепозднедевон-

ские вулканогенно-осадочные толщи. Отдельные группы этих массивов соотносятся с определёнными горизонтами расслоенных серий [3]. Степень изученности у каждого интрузива разная, далеко не все из них были разбурены и опробованы. Между тем исследование каждого массива по отдельности даёт возможность создать бо-

Для цитирования: Рахимов И. Р. Геохимические особенности пород рудоносного массива Малютка (худолазовский комплекс, Южный Урал): свидетельства гидротермального перераспределения сидерофильных и халькофильных элементов // Вестник геонаук. 2020. 11(311). С. 20—29. DOI: 10.19110/geov.2020.11.2.

For citation: Rakhimov I. R. Geochemical features of Malyutka ore-bearing massif rocks, Khudolaz complex, South Urals: evidence of hydrothermal reprecipitation of siderophile and chalcophile elements. Vestnik of Geosciences. 2020. 11(311). P. 20—29. DOI: 10.19110/geov.2020.11.2.

лее достоверную модель формирования худолазовского комплекса, включая сульфидное оруденение.

Массив *Малютка* является одним из представитель групп ультраосновных тел худолазовского комплекса. Это небольшой рудоносный шток, локализованный в западном борту Худолазовской мульды (рис.1) [2, 5]. Массив является одним из наиболее изученных в минералогическом и петрологическом отношении интрузивов комплекса, однако для полноты его характеристики недоставало прецизионных геохимических данных. Особую значимость эти данные имеют в связи с представлением о происхождении интрузии из наименее дифференцированных порций магм, отделившихся от единого резервуара, а также благодаря выявлению в ней полигенной сульфидно-платинометалльной минерализации, связанной с наложением гидротермальных процессов [2, 5]. Большое значение этих процессов в перераспределении тех или иных элементов, являющихся индикаторными для петро- и рудогенетических реконструкций, общеизвестно [15]. Но в каждом конкретном объекте особенности перераспределения различаются, что связано со многими факторами: геологическим строением и литологией, составом и флюидонасыщенностью магм, физико-химическими параметрами гидротер-

мальных флюидов и длительностью их воздействия и др. Особый интерес представляют закономерности перераспределения рудных элементов — сидерофильных и халькофильных, в числе которых минералообразующие элементы платинометалльных минералов.

В данной статье приводятся результаты детальных геохимических исследований пород массива *Малютка* в контексте магматогенного и гидротермального процессов минералообразования, в частности сульфидной минерализации. Обсуждаются особенности воздействия гидротермальных процессов на перераспределение индикаторных макро- и микроэлементов.

Методы исследований

Рентгенофлуоресцентным методом в порошковых пробах определялся макроэлементный химический состав пород (спектрометр VRA-30, Carl Zeiss в ИГ УФИЦ РАН). При анализе использовалась рентгеновская трубка с W-анодом (30–40 кВ, 40 мА). Установлены содержания некоторых микроэлементов (Zn, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, V, Y, Sr, Rb, Zr, Ba), для большинства которых предел обнаружения составлял 0.001 мас. %. При построении калибровочных графиков использовались государственные стандартные образцы магматических пород и руд с

Рис. 1. Геологическая схема Худолазовской мульды (а) и план обнажения массива *Малютка* с геологическим разрезом (б) [5].

Условные обозначения:

а: 1 — вулканогенные толщи ирендыкской свиты (D_2ef_1), 2 — вулканогенные толщи карамалыташской свиты (D_2ef_2), 3 — кремнистые отложения ярыкаповской свиты (D_2ef_2), 4 — вулканогенно-осадочные толщи улутауской свиты ($D_{2-3}zv-f$), 5 — кремнистые отложения мукасовской свиты (D_3f), 6 — биягодинский олистостромовый горизонт (D_3f-fm), 7 — флишоидные отложения нижней (D_3fm_{1-2}) и верхней подсвит зилаирской свиты ($D_3fm_2-C_{1t_1}$), 8 — вулканотерригенно-карбонатные отложения берёзовской свиты (C_{1t-v}), 9 — интрузии худолазовского комплекса (C_{1v-s}); б: 1 — характерные породы массива, 2 — кора выветривания, 3 — зона расщипывания, 4 — убогие руды ($Ni < 0.3\%$), 5 — рядовые руды ($Ni 0.3-1\%$), 6 — дайки спессартинов, 7 — наименование и глубина скважин, 8 — линия разреза

Fig. 1. Geological map of Khudolaz trough (a) and outcrop plan of Malyutka massif with geological section (b) after [5].

Legend:

а: 1 — volcanogenic rocks of Irendyk suite (D_2ef_1), 2 — volcanogenic rocks of Karamalytash suite (D_2ef_2), 3 — siliceous sediments of Yarlykapovo suite (D_2ef_2), 4 — volcanogenic-sedimentary deposits of Ulutau suite ($D_{2-3}zv-f$), 5 — siliceous sediments of Mukasovo suite (D_3f), 6 — Biyagoda olistostrome horizon (D_3f-fm), 7 — fliohoid sediments of Lower (D_3fm_{1-2}) and Upper ($D_3fm_2-C_{1t_1}$) sub-suites of Zilair suite, 8 — volcano-terrigeneous-carbonate sediments of Beryozovka suite (C_{1t-v}), 9 — intrusions of Khudolaz complex;

б: 1 — typical rocks of massif, 2 — weathering crust, 3 — shredding zone, 4 — poor ores ($Ni < 0.3\%$), 5 — ordinary ores ($Ni 0.3-1\%$), 6 — spessartite dykes, 7 — names and deepness of holes, 8 — cross-section line

аттестованными содержаниями элементов.

Анализ выполнялся на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 Perkin Elmer в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатеринбург). Разложение образцов пород в зависимости от их состава проводили путём кислотного вскрытия как в открытой, так и в закрытой системах. Для измерений использовали аргон чистоты 99.998 %. Перед началом работы осуществляли оптимизацию операционных параметров оборудования для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и фона в области $m/z = 220$. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора — 1300 Вт, материал конусов интерфейса — платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей применяли мультиэлементные стандартные растворы.

Определения платиноидов (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) и Au были выполнены нанотехнологическим способом определения содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург). Методика определения заключается в том, что химическому анализу подвергают коллоидно-солевой раствор, приготовленный из пробы исследуемых объектов горных пород и деионизированной воды, взятых в соотношении 1:10. Методом ICP MS в коллоидно-солевом растворе, содержащем частицы фракции исследуемой пробы с размерами 1—1000 нм, определяется наличие и количественное содержание редких и рассеянных элементов. Величина пределов обнаружения составляет (мкг/л): 0.01 (Au), 0.02 (Pt), 0.03 (Pd), 0.005 (Ag), 0.005 (Rh), 0.02 (Ru), 0.006 (Ir).

Краткая геологическая и минералогическая петрографическая характеристика

Массив Малютка с видимыми размерами в плане 100×90 м имеет мощность не менее 33.7 м. Предполагается, что мощность интрузива возрастает в юго-восточном направлении. В качестве вмещающих пород отмечаются либо песчаники зилаирской свиты, либо туфопесчаники биягодинской свиты [2]. Неоднозначная трактовка их генетической и стратиграфической принадлежности обусловлена слабой литологической изученностью данного района.

Массив обладает относительно однородным строением и сложен мелкозернистыми плагиоширстеймитами — плагиоклаз-роговообманковыми перидотитами. В эндоконтактной зоне в виде узкой полосы установлены мало- и безоливиновые габбро. На границе с ними вмещающие породы слабоороговикованы. В восточной части разреза интрузива отмечаются зоны рассланцевания. Массив прорван несколькими дайками долеритов улугуртауского комплекса [1]. Сульфидные руды вкрапленного и прожилково-вкрапленного типа образуют не менее двух линзовидных тел в донной части интрузива мощностью 0.8 и 1.75 м.

Главные первичные минералы массива — оливин (до 40 об. %, Fo_{85-77}), роговая обманка (до 35 об. %, обычно титанистый магнезиогастингсит ($Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 0.72-0.84$)), клинопироксен (~15 об. %, Wo_{43-26}) и плагиоклаз (~10 об. %, An_{63-61}). Кроме того, в значимом количестве присутствует флогопит (до 5 %). Среди рудных минералов наиболее распространены сульфиды, образу-

ющие глобулярные или интерстициальные сростания трёх главных минералов — пирротина, халькопирита и пентландита. Сульфидные сростания образуют залежи вкрапленных руд в нижней части интрузии. Однако породы в той или иной степени преобразованы гидротермально-метасоматическими процессами с развитием серпентина и талька по оливину, альбита, хлорита и глинистых минералов по плагиоклазу, хлорита и эпидота по пироксену, амфибола актинолит-тремолитового ряда по роговой обманке, пирита по пирротину и т. д. [2]. Для удобства интерпретации образцы пород были условно разделены на две группы (рис. 2, а, б): слабоизменённые (< 30 об. % вторичных минералов) и сильноизменённые (> 30, часто > 50 об. % вторичных минералов). Аналогично сопоставлялись и образцы руд, взятые из одних и тех же рудных тел, но имеющих разную степень вторичных изменений (рис. 2, с, д). Особенности гидротермального преобразования сульфидов в массиве Малютка подробно описаны в работе [5]. В приконтактных габброидах и вмещающих туфопесчаниках наблюдается редкая наложенная сульфидная вкрапленность (рис. 2, е—h).

Результаты исследований

Макроэлементы

Основные породы массива — плагиоклазовые шприсгеймиты — являются высокомагнезиальными (MgO 18.6—25.8 мас. %), низко и умеренно глинозёмистыми (Al_2O_3 5.1—13.7 %), умеренно титанистыми (TiO_2 0.5—1.0 %), умеренно и высокожелезистыми (FeO 11—18 %) породами. Они характеризуются сильно варьирующими содержаниями кальция (CaO 3.4—8.2 %), калия (K_2O 0.1—0.9 %) и серы (0.05—1.8 %). Содержание серы отчётливо коррелирует с содержанием железа (коэффициент корреляции Пирсона $r = 0.78$) и контролируется количеством сульфидных вкраплений. Безрудные породы (< 0.5 мас. % сульфидов), в основном залегающие в верхней части массива, обеднены серой, а также железом, магнием и калием в сравнении с рудоносными (> 1 мас. % сульфидов). Высокие концентрации первичных сульфидов приурочены к богатым оливином (и, соответственно, магнием) разностям пород в нижней части интрузии, в которых также развито и основное количество флогопита — главного носителя калия. Более богатые плагиоклазом шприсгеймиты верхней части интрузии характеризуются повышенными содержаниями Al_2O_3 , CaO и Na_2O относительно обеднённых плагиоклазом, но богатых оливином разностей.

Приконтактные габбро отличаются от шприсгеймитов повышенными содержаниями TiO_2 (1.4 %) и Al_2O_3 (14.2—16.5 %), умеренно пониженной магнезиальностью (MgO 8.6—11.3 %) при нормальной щёлочности натриевого типа ($Na_2O/K_2O > 4$). Химический состав пород представлен в табл. 1.

При сравнении петрохимических характеристик слабо- и сильноизменённых шприсгеймитов — главных пород массива Малютка — существенных различий не наблюдается. В обеих группах пород содержатся сходные количества даже таких элементов, как Fe, Ca и K, часто характеризующихся относительно высокой мобильностью при вторичных процессах. Различие, причём существенное, отмечается только в концентрациях S: в среднем 0.8 мас. % в слабоизменённых и 0.2 мас. % в сильноизменённых шприсгеймитах.

Рудные элементы. Сидерофильные и халькофильные микроэлементы

Наиболее экономически значимыми рудными элементами массива Малютка в настоящее время являются медь и никель, в меньшей мере это относится к кобальту. Концентрации Cu, Ni и Co во всех породах отчётливо коррелируют с содержанием S: $r^{Cu}=0.99$, $r^{Ni}=0.96$, $r^{Co}=0.88$. Рудоносные шприсгеймиты (вкрапленные сульфидные руды) содержат до 1.4 % Cu (рядовые руды по содержанию меди) и до 0.26 % Ni (бедные руды по содержанию никеля). Концентрации Co достигают 0.02 %. Неравномерная гидротермально-метасоматическая переработка значительным образом отразилась на содержаниях рудных элементов. В образцах слабоизменённых рудных шприсгеймитов средняя концентрация Cu составляет 0.8 мас. %, Ni — 0.2 мас. %, Co — 0.016 мас. %. Образцы сильноизменённых рудных шприсгеймитов из тех же рудных тел содержат в среднем 0.2 % Cu, 0.1 % Ni и 0.012 % Co. Однако в безрудных шприсгеймитах (очень редкая и мелкая сульфидная вкрапленность), слабо- и сильноизменённых, уровень их концентраций абсолютно идентич-

ный — по ~0.004 % Cu, ~0.03 % Ni и ~0.006 % Co. В метасоматизированных эндоконтактных габбро и ороговикованных вмещающих экзоконтактных туфопесчаниках, первично безрудных, содержания рудных элементов также близки и составляют соответственно: Cu — 0.004—0.006 и 0.004—0.007 мас. %, Ni — 0.006—0.007 и 0.013—0.014 мас. %, Co — 0.002—0.004 и 0.002—0.003 мас. %. В этих породах наблюдаются новообразованные сульфидные агрегаты, в основном представленные пиритом. Все перечисленные закономерности концентрирования рудных элементов отражены на спайдер-диаграмме (рис. 3).

С сульфидными рудами массива Малютка ассоциирует платинометалльная минерализация, в связи с чем они представляют потенциальный интерес в отношении элементов платиновой группы (ЭПГ). Определения концентраций ЭПГ выполнены в 4 образцах: 3 — в породах массива Малютка, 1 — во вмещающей породе (табл. 2). Наибольшие концентрации Pd и Pt, а также Rh и Au выявлены в образце слабоизменённых руд, также повышенные концентрации Pd и Pt характерны для изменённого эндоконтактного габбро, первично не содержавшего

Рис. 2. Микрофотографии пород массива Малютка (a—f) и вмещающих туфопесчаников (g, h): a — слабоизменённые и b — сильноизменённые плагиошприсгеймиты (проходящий свет); c — слабоизменённые и d — сильноизменённые вкрапленные сульфиды (отражённый свет); e, f — эндоконтактовое габбро с вкраплениями сульфидов (проходящий/отражённый свет); g, h — туфопесчаник с вкраплениями сульфидов (проходящий/отражённый свет). Обозначения минералов: alb — альбит, csp — халькопирит, chl — хлорит, cl — глинистая масса, cpx — клинопироксен, hbl — роговая обманка, id — идингсит, mag — магнетит, ol — оливин, pl — плагиоклаз, pn — пентландит, po — пирротин, srp — серпентин, tlc — тальк, ttn — титанит, vl — виоларит

Fig. 2. Photomicrographs of Maljutka massif (a—f) and host rocks (g, h): a — low altered and b — high altered plagioclase schists (transmitted light); c — low altered and d — high altered disseminated sulfides (reflected light); e, f — endocontact gabbro with sulfide impregnation (transmitted/reflected light); g, h — tuffaceous sandstone with sulfide impregnation (transmitted/reflected light). Mineral abbreviations: alb — albite, csp — chalcopyrite, chl — chlorite, cl — clay matter, cpx — clinopyroxene, hbl — hornblende, id — iddingsite, mag — magnetite, ol — olivine, pl — plagioclase, pn — pentlandite, po — pyrrhotite, srp — serpentine, tlc — talc, ttn — titanite, vl — violarite

Таблица 1. Химический состав представительных образцов из массива Малютка и вмещающих пород (оксиды и сера в мас. %, элементы в г/т)

Table 1. Chemical composition of representative samples from Malyutka massif and host rocks (oxides and sulfur in wt. %, elements in ppm)

Элемент Element	№ образца и № п/п / Sample number and order number									
	K ₁₈ -90	K ₁₈ -111	3466+3467	3470	3479	3482	3484	3485	3492	3494
	1**	2*	3**	4**	5**	6*	7*	8*	9**	10
SiO ₂	41.00	43.81	38.97	39.49	41.68	38.95	39.95	38.06	46.27	59.29
TiO ₂	0.49	0.63	0.75	0.86	1.00	0.85	0.95	0.78	1.37	0.78
Al ₂ O ₃	13.65	10.76	6.50	6.16	6.48	5.96	5.72	5.08	16.03	13.38
FeO _t	10.95	11.45	16.19	14.85	15.86	14.79	17.50	18.31	10.61	10.98
MnO	0.14	0.16	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.23	0.16	0.19
MgO	19.78	18.60	22.79	24.46	19.00	25.76	21.80	24.00	9.55	7.15
CaO	8.19	7.83	3.93	3.98	4.00	3.90	3.78	3.42	8.59	3.22
Na ₂ O	1.00	1.35	0.45	0.45	0.60	0.40	0.40	0.45	3.75	2.00
K ₂ O	0.14	0.19	0.86	0.94	0.41	0.94	0.29	0.22	0.04	0.040
P ₂ O ₅	0.18	0.15	0.23	0.20	0.20	0.20	0.21	0.26	0.27	0.143
S	0.05	0.05	0.35	0.14	0.38	0.16	1.19	1.78	0.10	0.023
LOI	3.43	4.12	7.83	7.32	9.37	7.20	6.78	6.44	2.42	2.99
Sum	99.01	99.10	99.06	99.07	99.19	99.33	98.78	99.02	99.16	100.19
Sc	10	11	11	11			13	8	27	26
V	60	70	70	70	106	94	90	70	220	200
Cr	370	370	900	700	776	1052	800	700	50	220
Co	58	68	116	115	122	119	135	180	23	26
Ni	367	450	1514	785	1119	880	1904	2589	67	142
Cu	33	24	1784	238	3353	338	8365	14313	37	37
Zn	40	40	50	50	62	82	60	60	60	70
Ga	8	8	5	6			9	5	21	18
Ge	0.5	0.7	0.5	0.7			0.7	0.6	1.1	1
As	0.34	0.36	0.3	0.38			1.6	0.37	0.45	7.2
Se	0.29	0.42	0.75	0.28			2	3.9	0.35	0.2
Rb	5	9	22	28	20	22	10	5	1.8	1.7
Sr	260	270	280	180	201	240	200	160	600	180
Y	7	10	8	7			9	8	20	16
Zr	30	40.4	49	46	85	73	63	63	100	62
Nb	0.7	1	1.4	1.3			1.3	1.2	2.4	3.7
Mo	0.2	0.31	0.23	0.23			0.2	0.32	0.4	0.2
Ag	0.04	4.9	45	0.131			0.61	1	0.097	0.074
Cd	0.05	0.09	0.16	0.13			0.4	0.5	0.09	0.08
Sn	0.33	0.43	0.47	0.5			0.8	1.1	0.8	0.48
Sb	0.04	0.04	0.07	0.04			0.06	0.04	0.56	0.12
Te	<	0.08	0.08	0.02			0.24	0.45	<	0.13
Cs	2.9	2.7	6	5.4			1	1	0.22	0.13
Ba	21	25	70	60	<100	<100	30	30	80	30
La	1.6	2	3	3.1			2.7	3.1	6	10
Ce	4.5	6	8	4.3			7	8	15	20
Pr	0.7	0.9	1.1	1.1			1.1	1.2	2.1	2.5
Nd	3.5	4.3	5	5			5	6	10	11
Sm	1	1.2	1.2	1.3			1.3	1.4	2.6	2.5
Eu	0.42	0.49	0.42	0.46			0.48	0.47	1	0.8
Gd	1.2	1.5	1.4	1.5			1.5	1.5	3.1	2.6
Tb	0.18	0.23	0.2	0.22			0.24	0.22	0.5	0.4
Dy	1.2	1.5	1.3	1.4			1.5	1.4	3.2	2.5
Ho	0.25	0.3	0.26	0.3			0.31	0.28	0.7	0.5
Er	0.7	0.9	0.8	0.8			0.9	0.8	1.9	1.5
Tm	0.1	0.12	0.1	0.12			0.12	0.12	0.27	0.22
Yb	0.6	0.8	0.7	0.7			0.8	0.7	1.7	1.5
Lu	0.09	0.11	0.1	0.11			0.12	0.11	0.26	0.23
Hf	0.6	0.8	0.9	1			1.2	1.1	2.2	1.6
Ta	0.042	0.045	0.09	<			<	0.09	0.5	<
Pb	0.8	0.7	2.2	2.8			10	11	1.4	5
Bi	0.0044	0.0082	0.072	0.03			0.38	0.42	0.0076	0.0138
Th	0.12	0.12	0.26	0.3			0.3	0.24	0.9	3
U	0.042	0.043	0.09	0.09			0.1	0.071	0.27	1

Примечание: 1, 2 — безрудные шприсгеймиты из верхней части разреза, 3—8 — рудоносные шприсгеймиты с глубинной части разреза, 9 — приконтактовое габбро, 10 — вмещающий приконтактовый туфопесчаник; 3—10 — образцы из керна; < — ниже предела обнаружения; * — слабоизменённые образцы, ** — сильноизменённые образцы.

Note: 1, 2 — barren schriesheimites from upper part of cross-section, 3—8 — ore-bearing schriesheimites from deep part of cross-section, 9 — near-contact gabbro, 10 — host near-contact tuffstone; 3—10 — core samples; < — below limit of detection; * — low altered samples, ** — high altered samples.

Рис. 3. Нормированная мультиэлементная диаграмма (рудные и халькофильные элементы) для рудных пород массива Малютка. Состав примитивной мантии здесь и далее по [11].

Условные обозначения: 1 — группа слабоизменённых образцов руд, 2 — группа сильноизменённых образцов руд, 3492 — эндоконтактовое габбро, 3494 — вмещающий туфопесчаник, MO1 и MO2 — средние содержания в 1-й и 2-й группах

Fig. 3. Normalized multi-element diagram (ore and chalcophile elements) for the ore-bearing rocks of Malyutka massif. Primitive mantle composition here and further taken from [11].

Legend: 1 — low altered ore sample group, 2 — high altered ore sample group, 3492 — endocontact gabbro, 3494 — host tuffstone, MO1 и MO2 — average content in groups 1 and 2

Таблица 2. Концентрации благородных металлов (мг/т) в породах массива Малютка (1—3) и вмещающей породе (4)

Table 2. Precious metal concentration (ppb) in Malyutka massif (1—3) and host (4) rocks

№ п/п	Образец / Sample	Элемент / Element						Отношение / Ratio
		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	
1	3466+3467	12	2.2	80	< 2	17	25	4.7
2	3484	8.9	3.4	190	3.3	92	58	2.1
3	3492	9.1	2.1	160	2.6	4.9	14	32.6
4	3494	9.2	< 2	46	< 2	2.8	6.4	16.4

Примечание: свойства образцов см. в примечаниях к табл. 1 и в условных обозначениях к рис. 3.

Note: sample properties see in notes to Table 1 and in legend to Fig. 3.

Рис. 4. Нормированная диаграмма распределения ЭПГ и Au в породах массива Малютка и вмещающих породах. Свойства образцов см. в примечаниях к табл. 1 и в условных обозначениях к рис. 3

Fig. 4. Normalized diagram for PGE and Au content in Malyutka massif and host rocks. Sample properties see in notes to table 1 and in legend to fig. 3

значимого количества сульфидов. В образце сильноизменённых руд концентрации Pd, Pt и Au в несколько раз ниже, чем в слабоизменённых рудах. Во вмещающем туфопесчанике из экзоконтактовой зоны интрузива уровни концентраций ЭПГ и Au существенно ниже, чем в магматитах, однако спектры их распределения морфологически очень схожи (рис. 4).

Рассматриваемые группы пород различаются по характеру распределения халькофильных микроэлементов, являющихся индикаторными для реконструкции процессов сульфидно-платинометалльного оруденения. В образцах слабоизменённых руд существенно выше (не менее чем в 2 раза) концентрации As, Se, Cd, Sn, Te, Pb и Bi, чем в сильноизменённых рудах, что особенно чётко проявляется на спектрах распределения по средним концентрациям элементов в двух группах (рис. 3). Наибольшее обеднение сильноизменённых руд наблюдается в отношении селена, теллура и висмута, содержания которых снижаются в 6, 7 и 8 раз соответственно. Концентрации Sb в сильноизменённых породах, напротив, незначительно выше, а концентрации Zn во всех типах пород, включая и

вмещающие, очень близки. Вмещающий туфопесчаник характеризуется наибольшей концентрацией As, но в целом спектры его распределения очень схожи с породами массива Малютка.

Литофильные крупноионные (LILE) и высокозарядные (HFSE) микроэлементы

Уровни концентраций индикаторных для реконструкции процессов петрогенезиса литофильных элементов в рудных и безрудных образцах мало различаются. Породы характеризуются варьирующими содержаниями LILE и умеренными концентрациями HFSE. Спектры распределения слабо- и сильноизменённых пород в целом идентичны (рис. 5). Значимое различие выявляется в уровнях содержаний Cs, Rb, Ba и K, которыми более обогащены сильноизменённые образцы (в 2–5 раз), а также Pb, которым они обеднены (в 4 раза) относительно слабоизменённых образцов. Следует отметить, что свинец в классификации В. М. Гольдшмидта рассматривается и в литофильной, и в халькофильной группах элементов. Приконтактовое габбро характеризуется повышенными содержаниями литофильных микроэлементов, кроме Cs, Rb, K, Pb.

Во вмещающем туфопесчанике отмечаются более высокие концентрации Th и U и более низкие концентрации Cs и Rb, чем в габброидах и шприсгеймитах. Хотя в целом на мультиэлементной диаграмме наблюдается достаточно сходная картина распределения литофильных элементов в эндоконтактовом габбро и экзоконтактовом туфопесчанике, что особенно заметно в распределении HFSE (рис. 5).

Обсуждение

Роль постмагматических процессов в перераспределении различных рудогенных элементов сульфидно-платинометаллических руд рассматривается в ряде специализированных научных работ [напр., 8, 10]. Однако сейчас пока нет общепринятых представлений о природе гидротермального перераспределения тех или иных элементов; в каждом конкретном объекте геохимические особенности рассматриваются индивидуально. Приведённые выше на примере массива Малютка результаты показали, что гидротермальные процессы оказывают существенное воздействие на перераспределение рудогенных элементов — сидерофильных и халькофильных — и незначительное в отношении литофильных, не принимающих непосредственного участия в процессах сульфидно-платинометаллического рудогенеза. На содержаниях главных (породообразующих) химических элементов метасоматические изменения сказались относительно слабо. Значимые вариации связаны лишь с калием, что объясняется неравномерным распределением вторичных калийсодержащих минералов. Наибольшие содержания калия первично были связаны с пойкилитовым флогопитом, сопровождающим богатые оливином разновидности пород [2]. Но значительная часть флогопита оказалась замещена поздними низкотемпературными минералами, в основном хлоритом, в котором содержания калия сильно варьируют. По метасоматическим жилам, распространённым по всему объёму массива, развиты вторичные полевые шпаты, в том числе калиевый.

Исследования показывают, что при гидротермально-метасоматических процессах сульфидные и платинометаллические минералы могут замещаться вторичными

силикатами [9, 10, 17]. В наших работах по худолозовскому комплексу тоже приводятся такие примеры, в частности по рудам массива Малютка [5]. На масс-балансовой гистограмме (рис. 6) отражено увеличение количества кремнезёма, глинозёма, натрия и калия в сильноизменённых рудах, а также незначительное уменьшение железа и магния. Это указывает на преобладающее замещение сульфидов гидротермальными полевыми шпатами, в меньшей степени кварцем и глинистыми минералами. Обогащение сильноизменённых пород щелочными и щёлочноземельными микроэлементами лишь подтверждает данное явление.

Уменьшение концентраций Cu, Ni, Co и S в сильноизменённых рудах в сравнении со слабоизменёнными согласуется с установленным фактом замещения первичных сульфидов вторичными сульфидами, а также силикатами и карбонатами при общем сокращении размеров первичных сульфидных сростков [5]. Никель и кобальт на ранней гидротермальной (пропилитовой) стадии наследовались вторичными сульфидами (пиритом и виоларитом), но на поздней гидротермальной (аргиллизитовой) стадии уже рассеивались в породах массива в виде Ni-Co-содержащего пирита или входили в состав низкотемпературных силикатов (например, хлорита). Часть Ni и Co могла быть вынесена во вмещающие породы, как это установлено для схожего с Малюткой по составу и строению массива Ташлы-Тау [4]. Установленное обогащение вмещающего туфопесчаника мышьяком служит подтверждением этой позиции. Медь контролируется почти исключительно халькопиритом, образующим несколько генераций и развитым, в том числе во вмещающих породах. Основным фактором, обуславливающим растворение вторичных сульфидов и перераспределение рудных элементов, вероятно, является окисленный характер гидротермального флюида, при воздействии которого стабильными оставались лишь пирит и халькопирит (поздней генерации) [12, 14, 18]. В безрудных породах Ni и Co кроме мелких сульфидных выделений в значительной мере содержатся в виде примесей в силикатах (оливин, клинопироксен, амфибол) [2]. С этим и связывается отсутствие явных признаков их перераспределения в сильноизменённых безрудных породах.

Элементы платиновой группы, имеющие высокий коэффициент распределения «сульфидная жидкость — силикатный расплав» на магматическом этапе [13], на гидротермальном этапе могут формировать вторичные минералы ЭПГ или рассеиваться в метасоматитах, в том числе выноситься во вмещающие породы [6, 7, 10]. Судя по характеру концентраций ЭПГ в изученных образцах, гидротермальные процессы привели к выносу части Pd и Pt из первичных сульфидных руд массива Малютка. Отчасти это способствовало обогащению Pd и Pt безрудных пород, что видно на примере приконтактового габбро. Минералы ЭПГ в основном были выявлены в ассоциации с первичными сульфидами и лишь в небольшом количестве в ассоциации с вторичными сульфидами ранней гидротермальной стадии [5]. Последние представляются сурьмянистыми минералами палладия, не встречающимися в неизменённых сульфидных агрегатах и, вероятно, имеющими гидротермальное происхождение.

Характер распределения халькофильных микроэлементов, в числе которых выделяются и халькогенидные в виде группы TABS (Te, As, Bi, Sb, иногда Se), в целом

Рис. 5. Нормированная мультиэлементная диаграмма (литофильные элементы) для пород массива Малютка.

Условные обозначения: 1 — группа слабоизменённых образцов, 2 — группа сильноизменённых образцов, 3492 — эндоконтактовое габбро, 3494 — вмещающий туфопесчаник, M1 и M2 — средние содержания в 1-й и 2-й группах

Fig. 5. Normalized multi-element diagram (lithophile elements) for the rocks of Malyutka massif.

Legend: 1 — low altered sample group, 2 — high altered sample group, 3492 — endocontact gabbro, 3494 — host tuffstone, M1 и M2 — average content in groups 1 and 2

Рис. 6. Масс-балансовая гистограмма для средних содержаний ряда петрогенных, сидерофильных и халькофильных элементов в рудах массива Малютка (1 — слабоизменённые, 2 — сильноизменённые)

Fig. 6. Mass balance bar chart for the petrogenetic, siderophile and chalcophile elements for the average composition of Malyutka massif ores (1 — low altered, 2 — high altered)

комплементарен с механизмами выщелачивания и перераспределения сульфидов и их главных элементов. Сильноизменённые руды резко обеднены халькофильными элементами (кроме Zn, Ag, Sb) по сравнению со слабоизменёнными. Элементы TABS являются минералообразующими для ЭПГ (обычно Pd и Pt, иногда Rh) в сульфидных системах, и потому изучение их концентраций в рудах иногда даёт возможность прогнозировать механизмы миграции платиноидов. Вынос халькофильных элементов из руд, вероятно, стал причиной обогащения ими эндоконтактового габбро и экзоконтактового туфопесчаника. Однако пока непонятным является поведение сурьмы, которой указанные породы относительно обогащены, причём слабоизменённые и сильноизменённые руды содержат её в сопоставимом количестве. Для гидротермально изменённых сульфидных руд индикаторным считается величина S/Se, поскольку селен является постоянной примесью сульфидов, изоморфно замещая в их структуре серу, и считается относительно маломобильным элементом [16]. В изучаемых слабоизменённых рудах величина S/Se в среднем составляет 5260, а в сильноизменённых — 4910, что отражает более высокую мобильность серы. Высокомобильными элементами в изучаемой системе также являются Te, Bi и Pb. Первые два являются важнейшими элементами минералов ЭПГ (майчнерит, меренскиит), встречающихся в массиве Малютка, а последний образует собственные

минералы (галенит, алтаит, Pb-цумоит), ассоциирующие с минералами ЭПГ. Полученные данные наряду с минералогическими наблюдениями [5] свидетельствуют о растворении первичных минералов Pd, Pt, Te, Bi, Pb при гидротермальных процессах.

Значительные вариации некоторых LILE и HFSE (Cs, Rb, Ba, Sr, Th, U) связываются с особенностями гидротермального флюида и возможной контаминацией расплава при внедрении магмы в краевых частях массива. Аномальное обогащение шприсгеймитов цезием (в сотни раз выше в сравнении с габбро и габбро-диоритами) отмечается и в других массивах худолазовского комплекса [1], но природа этого явления специально не изучалась. Предполагается, что оно связано с привнесением Cs из вмещающих пород при гидротермально-метасоматических процессах.

Выводы

Суммируя вышесказанное, можно сделать следующие основные выводы.

Породы массива Малютка претерпели неравномерную метасоматизацию, связанную с циркуляцией гидротермальной жидкости, обогащённой мобильными элементами из вмещающих пород. Особенности состава постмагматических минеральных ассоциаций свидетельствуют в пользу окисленного характера гидротермального флюида.

Гидротермально-метасоматические процессы оказали существенное воздействие на перераспределение многих сидерофильных и халькофильных элементов, но слабо влияли на распределение литофильных элементов в породах. В первую очередь это касается изменения руд. Изучение средних концентраций элементов показало чёткую тенденцию к истощению первичных руд сидерофильными и халькофильными элементами, что указывает на их высокую мобильность при гидротермально-метасоматических процессах.

Перераспределение рудных элементов, в числе которых Cu, Ni, Co, ЭПГ и Au, а также TABS (Te, As, Bi, Sb, Se), непосредственно связано с растворением, замещением и переотложением сульфидов как в самом массиве, так и за его пределами.

Исследования выполнены в рамках темы № 0246-2019-0080 Госзадания ИГ УФИЦ РАН.

Литература

1. Рахимов И. Р. Геология, петрология и рудоносность позднедевонско-карбонowego интрузивного магматизма Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Уфа, 2017. 181 с.
2. Рахимов И. Р. Минералогия и главные аспекты петрологии массива Малютка худолазовского комплекса (Южный Урал) // Вестник геонаук. 2020. № 1. С. 8—18.
3. Рахимов И. Р. Петрология и геохимия массива Ташлы-Тау, худолазовский дифференцированный комплекс, Южный Урал // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2020. № 2. С. 44—57.
4. Рахимов И. Р., Анкушева Н. Н., Холоднов В. В. Со-Рd-Ag и Th-REE-минерализация вмещающих пород экзоконтактовой зоны массива Ташлы-Тау худолазовского комплекса (Южный Урал): условия образования и источники вещества // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 8. С. 77—91.
5. Рахимов И. Р., Савельев Д. Е., Вишневецкий А. В. Сульфидно-платинометаллическая минерализация изменённых габбро массива Малютка худолазовского комплекса: влияние гидротермальных процессов на тип минеральной ассоциации // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 275. С. 15—24.
6. Спиридонов Э. М., Кулагов Э. А., Серова А. А., Куликова И. М., Кортаева Н. Н., Середа Е. В., Тушенцова И. Н., Беляков С. Н., Жуков Н. Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh в норильских сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 5. С. 445—476.
7. Auge T., Salpeteur I., Bailly L., Mukherjee M., Patra R. N. Magmatic and hydrothermal platinum-group minerals and base-metal sulfides in the Baula Complex, India // Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. No. 2. P. 277—309.
8. Campos-Alvarez N. O., Samson I. M., Fryer B. J. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada // Mineralium Deposita. 2012. V. 47. No. 4. P. 441—465.
9. Dare S. A., Barnes S.-J., Prichard H. M., Fisher P. C. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreey East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite // Mineralium Deposita. 2011. V. 46. P. 381—407.
10. Holwell D. A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I., Smith J. W. Low temperature al-

teration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy // Ore Geology Reviews. 2017. V. 91. P. 718—740.

11. Lyubetskaya T., Korenaga J. Chemical composition of earths primitive mantle and its variance // Journal of geophysical research. 2007. Vol. 112. pp. 1—21.

12. Mountain B. W., Wood S. A. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach // Economic geology. 1988. V. 83. P. 492—510.

13. Mungall J. E., Brenan J. M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. V. 125. P. 265—289.

14. Qian G., Xia F., Brugger J., Skinner W. S., Bei J., Chen G., Pring A. Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220 °C: An experimental study of reaction textures and mechanisms // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 1878—1893.

15. Schwartz G. M. Hydrothermal alteration // Economic Geology. 1959. V. 54. No. 2. P. 161—183.

16. Smith J. W., Holwell D. A., McDonald I., Boyce A. J. The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni—Cu—PGE sulfide deposits: a cautionary case study from the northern Bushveld Complex // Ore Geology Reviews. 2016. No. 73. P. 148—174.

17. Suarez S., Prichard H. M., Velasco F., Fisher P. C., McDonald I. Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni—Cu deposit, SW Spain // Mineralium Deposita. 2010. V. 45. P. 331—350.

18. Xia F., Brugger J., Chen G., Ngothai Y., O'Neill B., Putnis A., Pring A. Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. P. 1945—1969.

References

1. Rakhimov I. R. *Geologiya, petrologiya i rudonosnost pozdne-devonsko-karbonovogo intruzivnogo magmatizma Zapadno-Magnitogorskoy zony Yuzhnogo Urala* (Geology, petrology and ore-mineralization of Late Devonian—Carbon intrusive magmatism of the Western Magnitogorsk zone of the Southern Urals). Candidates dissertation in Geology and Mineralogy. Ufa, 2017, 181 p.
2. Rakhimov I. R. *Mineralogiya i glavnye aspekty petrologii massiva Malyutka khudolazovskogo kompleksa* (Yuzhnyi Ural) (Mineralogy and main petrology aspects of Malyutka massif of the Khudolaz complex (Southern Urals)). Vestnik of Geosciences, 2020, V. 301, No. 1, pp. 8—18.
3. Rakhimov I. R. *Petrologiya i geokhimiya massiva Tashly-Tau, khudolazovskiy differentsirovanniy kompleks, Yuzhnyi Ural* (Petrology and geochemistry of Tashly-Tau massif, Khudolaz layered complex, South Urals). Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology, 2020, No. 2, pp. 44—57.
4. Rakhimov R. I., Ankusheva N. N., Kholodnov V. V. *Co-Pd-Ag u Th-REE mineralizatsiya vmeshchayushchikh porod ekzokontaktovoy zony massiva Tashly-Tau khudolazovskogo kompleksa (Yuzhnyi Ural): usloviya obrazovaniya i istochniki veshchestva* (Co-Pd-Ag and Th-REE mineralization of host rocks from the exocontact zone of Tashly-Tau massif, Khudolaz

complex (South Urals): ore sources and fluid inclusions data). Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2020, V. 331, No. 8, pp. 77–91.

5. Rakhimov I. R., Saveliev D. E., Vishnevskiy A. V. *Sulfidno-platinometallnaya mineralizatsiya izmenyonnykh gabbro massiva Malyutka khudolazovskogo kompleksa: vliyaniye gidrotermalnykh protsessov na tip mineralnoy assotsiatsii* (Sulfide-platinum metal mineralization of Khudolaz complex Malyutka altered gabbro massif: hydrothermal influence to the mineral association types). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2019, V. 275, No. 4, pp. 15–24.

6. Spiridonov E. M., Serova A. A., Korotaeva N. N., Zhukov N. N., Kulagov E. A., Belyakov S. N., Kulikova I. M., Sereda E. V., Tushentsova I. N. *Geneticheskaya mineralogiya Pd, Pt, Au, Ag, Rh v noril'skikh sulfidnykh rudakh* (Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Norilsk sulfide ores. Geology of Ore Deposits), 2015, V. 57, I. 5, pp. 402–432.

7. Auge T., Salpeteur I., Bailly L., Mukherjee M., Patra R.N. Magmatic and hydrothermal platinum-group minerals and base-metal sulfides in the Baula Complex, India. Canadian Mineralogist, 2002, V. 40, No. 2, pp. 277–309.

8. Campos-Alvarez N. O., Samson I.M., Fryer B. J. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada. Mineralium Deposita 2012, V. 47, No. 4, pp. 441–465.

9. Dare S. A., Barnes S.-J., Prichard H.M. Fisher P.C. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. Mineralium Deposita, 2011, V. 46, pp. 381–407.

10. Holwell D. A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I., Smith J. W. Low temperature alteration of magmatic Ni–Cu–PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. Ore Geology Reviews, 2017, V. 91, pp. 718–740.

11. Lyubetskaya T., Korenaga J. Chemical composition of earths primitive mantle and its variance. Journal of geophysical research, 2007, V. 112, pp. 1–21.

12. Mountain B. W. Wood S. A. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach. Economic geology, 1988, V. 83, pp. 492–510.

13. Mungall J. E., Brenan J. M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle–crust fractionation of the chalcophile elements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, V. 125, pp. 265–289.

14. Qian G., Xia F., Brugger J., Skinner W.S., Bei J., Chen G., Pring A. Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220 °C: An experimental study of reaction textures and mechanisms. American Mineralogist, 2011, V. 96, pp. 1878–1893.

15. Schwartz G. M. Hydrothermal alteration. Economic Geology, 1959, V. 54, No. 2, pp. 161–183.

16. Smith J. W., Holwell D. A., McDonald I., Boyce A. J. The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni–Cu–PGE sulfide deposits: a cautionary case study from the northern Bushveld Complex. Ore Geology Reviews, 2016, No. 73, pp. 148–174.

17. Suarez S., Prichard H. M., Velasco F., Fisher P. C., McDonald I. Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni–Cu deposit, SW Spain. Mineralium Deposita, 2010, V. 45, pp. 331–350.

18. Xia F., Brugger J., Chen G., Ngothai Y., O'Neill B., Putnis A., Pring A. Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, V. 73, pp. 1945–1969.

Поступила в редакцию / Received 21.08.2020