

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ
ОТДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОГЕНИИ

На правах рукописи

УДК (549.32+549.454.2+553.689.2) : 553.2(477.43+477.74+478.9)

ДЕРЕВСКАЯ ЕКАТЕРИНА ИГОРЕВНА

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОРУДЕНЕНИЯ
БАРИТ-ФЛЮРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДНОЙ ФОРМАЦИИ
ПОДОЛЬСКОЙ ЗОНЫ РАЗЛОМОВ.

Специальность 04.00.II. - геология, поиски и
разведка рудных и нерудных месторождений,
металлогения.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Киев - 1992

Работа выполнена в Отделении металлогении Института геохимии и физики минералов АН Украины

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук В.А.Шумлянский

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор Б.С.Панов
(ДИИ, г. Донецк)

кандидат геолого-минералогических наук О.А.Красильщикова


Ведущая организация: Правобережная ГРЭ ИГО "Севукргеология"
(г. Турсы)

Защита состоится 16 декабря 1992 г. в 10 часов на заседании специализированного совета Д016.17.02 в Отделении металлогении ИГЕМ АН Украины по адресу: 252680, Киев-142, проспект Палладина, 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и физики минералов АН Украины.

Автореферат разослан "16" 1992 г.

Ученый секретарь специализированного совета доктор геолого-минералогических наук


В.П.Бухарев

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00691460 (Q)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Актуальной проблемой экономики независимой Украины является обеспечение промышленности собственным сырьем. Особенно важен вопрос снабжения металлургического производства плавиковым шпатом, который до сих пор полностью импортируется из России, Монголии и Китая. Подобное положение сложилось также с цветными металлами, баритом и некоторыми другими видами сырья. Вместе с тем в пределах Украины известны проявления этих полезных ископаемых, что позволяет надеяться на выявление промышленных месторождений.

Особый интерес в плане промышленного освоения представляет Бахтынское флюоритовое месторождение, расположенное на юго-западном склоне Украинского щита, в зоне Подольского разлома. Здесь выделяется Подольская структурно-минерагеническая зона, перспективная для выявления новых месторождений барит-флюорит-полиметаллической рудной формации.

В течение последних лет отделом геологии и металлогении фанерозоя ОМ ИГГМ АН Украины проводилось изучение образования рудных месторождений, в том числе упомянутой формации, в условиях регионального катагенеза и метакатагенеза осадочных пород платформенного чехла и складчатых областей по теме "Совершенствование теории метаморфогенного рудообразования на основе новейших геологических и экспериментальных исследований" /гос.р.№ 01860021060/. Автор диссертации принимал непосредственное участие в этих работах, направленных на прогнозирование новых месторождений минерального сырья.

Цель и задачи исследований. Основной целью работы было изучение минерального состава и условий образования месторождений барит-флюорит-галенит-сфалеритовой формации в терригенных породах венда.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Определение степени постдиагенетических изменений осадочных отложений платформенного чехла для выявления закономерностей размещения рудной минерализации.
2. Изучение минерального состава руд и околорудных метасоматитов барит-флюорит-полиметаллической формации.
3. Выяснение температурных условий формирования оруденения для уточнения последовательности минералообразования, связи его с



постдиагенетическими изменениями пород, а также для выявления рудоподводящих разломов.

4. Изучение изотопного состава серы, углерода и кислорода в новообразованных минералах с целью установления возможной генетической общности оруденения платформенного чехла и фундамента, выявления источников вещества и воды минерализующих растворов.

Научная новизна. Впервые изучены ката- и метагенетические изменения пород единого стратиграфического горизонта на протяжении почти 400 км, установлена постдиагенетическая зональность, которая выражается в усилении интенсивности изменений осадочных пород венда в направлении Палеотетиса.

Выявлена связь морфологии выделений эпигенетической минерализации и качества руд с постдиагенетической зональностью, что позволяет прогнозировать области распространения относительно богатых стратиформных залежей флюорита.

Впервые доказано, что минеральный состав руд не зависит от степени постдиагенетических изменений вмещающих пород, а температуры минералообразования превышают температуры ката- и метатетиса.

В Подольской зоне разломов исследованы околорудные метасоматиты, представленные впервые описанными кварц-серицитовыми, кварц-эпидот-серицитовыми и кварц-эпидот-хлорит-серицитовыми, а также ранее изученными кварц-диккитовыми изменениями и впервые показано, что метасоматическим изменениям пород платформенного чехла отвечают близкие по составу изменения в кристаллическом фундаменте.

На основании исследований термобарогеохимических и изотопно-геохимических условий образования и природы оруденения сделаны предположения об источниках вещества и локальных направлениях движения рудообразующих растворов.

Составлена геолого-генетическая модель типового для региона месторождения флюорита и на этой основе разработаны поисковые критерии и признаки флюоритового оруденения, установлены закономерности размещения флюоритовых руд в фундаменте и платформенном чехле.

В диссертации защищаются следующие основные положения.

I. На юго-западном склоне Украинского щита, в базальных слоях венда, представленных псефито-псаммитовыми отложениями могилев-

подольской серии, установлена латеральная зональность постдиагенетических изменений: с севера на юг осадочные породы, находящиеся на ранней ступени глубинного катагенеза, сменяются более измененными - вплоть до претерпевших глубинный метагенез.

2. Однотипная барит-флюорит-сульфидная минерализация в отложениях венда на всем протяжении Подольской зоны разломов имеет постоянный состав, однако, по мере усиления постдиагенетических изменений и потери песчаниками пористости вкрапленный и цементный типы минерализации сменяются прожилковым, а стратиформные залежи флюорита - секущими прожилковыми и брекчиевыми флюоритовыми зонами.

3. Максимальная температура гомогенизации газовой-жидких включений в минералах барит-флюорит-галенит-сфалеритовых проявлений (до 340°C) превышает максимальную температуру постдиагенетических изменений вмещающих пород (до 230°C), что вместе с конфигурацией палеотемпературных аномалий и составом флюидной фазы указывает на наложенный характер оруденения и дополнительный источник тепла, связанный с глубинным флюидным потоком в Подольской зоне разломов.

4. Новообразованные минералы стратиформных рудных залежей в осадочном чехле и жил в кристаллическом фундаменте имеют аналогичный изотопный состав серы, углерода и кислорода, свидетельствующий о генетическом единстве минералов. Рудообразующие растворы поступали из относительно высокотемпературной области кристаллического фундамента по разрывным нарушениям в осадочный чехол и формировали оруденение при участии вод метеорного происхождения.

Практическая ценность работы. Составлена минерагеническая карта Подольской зоны разломов масштаба $1 : 500000$ с каталогом рудопроявлений, содержащих флюорит, и карта-врезка к ней масштаба $1 : 200000$, на которой выделены перспективные участки.

Впервые для целей прогнозирования флюоритового оруденения составлены вспомогательные карты изотопного состава серы сульфидов и максимальных температур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах Подольской зоны разломов.

Результаты исследований последовательно реализовывались в Побужской партии Правобережной экспедиции ПГО "Севукргеология", Центрально-Молдавской ГРЭ и ПГО "Кировгеология" /получено 5 актов внедрения и использования/. Составлена геолого-генетическая модель флюоритового месторождения, которая служит основой при проведении поисково-оценочных работ.

Апробация. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на III Всесоюзном совещании "Генетические модели эндогенных рудных формаций" /Новосибирск, 1990 г./, Республиканском совещании "Минералого-геохимические критерии поисков флюорита" /Симферополь, 1990 г./, Всесоюзном совещании "Металлогения докембрия и метаморфогенное рудообразование" /Киев, 1990 г./, Всесоюзном литологическом совещании "Осадочные формации и связанные с ними полезные ископаемые" /Ростов-на-Дону, 1990 г./, на общем собрании Отделения наук о Земле АН Украины /Киев, 1988 г./, Межрегиональной конференции по стратиформным месторождениям /Чита, 1990 г./, Международном симпозиуме "Геохимия экзогенно-эпигенетического и гидротермально-осадочного рудообразования" /Москва, 1992 г./, УШ Международном совещании по флюидным включениям /г. Александров, 1992 г./. Рабочие материалы докладывались автором и обсуждались на заседаниях Ученого совета Отделения металлогении Института геохимии и физики минералов в 1989 - 1992 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения.

Общий объем страниц, включая 120 страниц машинописного текста, 23 таблиц, иллюстраций, список литературы из 180 наименований, 3 приложения.

Фактический материал и методы исследований. Выводы работы базируются на исследованиях, проведенных непосредственно автором в 1988 - 1992 гг.

Изучено около 1200 прозрачных шлифов, более 60 аншлифов, 50 искусственных шлихов, 120 прозрачно-полированных шлифов. Аналитические работы /спектральные, химические, фотолуминесцентные, микролазерно-спектральные, дифрактометрические, изотопные, микрорентгеновские, рентгено-спектральные/ выполнены в лабораториях ИГФМ АН Украины, ПГО "Кировгеология", ПГО "Севукргеология", ВИМСа /Москва/.

Замеры температур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах проведены автором, минералогический анализ искусственных шлихов - Н.Б.Нагалевой.

Диссертация выполнена в отделе геологии и металлогении фанерозоя Ом ИГФМ АН Украины под руководством доктора геолого-минералогических наук В.А.Шумлянського, которому автор выражает искреннюю признательность за неизменное внимание, всесторон-

нюю помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

Автор благодарен кандидату геолого-минералогических наук Новосельцову Ю.А. /Побужская партия ПГО "Севукргеология"/, сотрудникам ВИМСа /г.Москва/ – кандидату геолого-минералогических наук Каминцевой Е.Н. и доктору геолого-минералогических наук Пенькову В.Ф., сотрудникам ОМ ИГФМ – кандидату геолого-минералогических наук Сушук Е.Г., доктору геолого-минералогических наук Ярошук М.А., кандидату геолого-минералогических наук Корневой Н.Г., кандидату геолого-минералогических наук Кузнецовой С.В., кандидату геолого-минералогических наук Лазаренко Е.Е., кандидату геолого-минералогических наук Гостяевой Н.В. за консультации, полученные по отдельным разделам работы.

Полезные советы, рекомендации и помощь в проведении исследований и оформлении диссертации получены от сотрудников ОМ ИГФМ АН Украины Дудар Т.В., Земскова Г.А., Александрова А.Л., Безуглой М.В., Коваленко А.А., Ушаповской Я.М., Нагалевой Н.Б., Вайло А.В., за что автор выражает им сердечную благодарность.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первый тезис. На юго-западном склоне Украинского щита, в базальных слоях венда, представленных псефито-псаммитовыми отложениями могилев-подольской серии, установлена латеральная зональность пост-диагенетических изменений: с севера на юг осадочные породы, находящиеся на ранней ступени глубинного катагенеза, сменяются более измененными – вплоть до претерпевших глубинный метакатагенез.

Район исследований охватывает юго-западный склон Украинского щита на протяжении почти 400 км с северо-запада на юго-восток от с. Ярмолинцы Хмельницкой области до с. Червонознаменка Одесской области – при ширине около 100 км.

Геологическое строение района определяется наличием двух структурных этажей. Нижний представлен архей-нижнепротерозойским кристаллическим фундаментом, верхний – платформенным чехлом. Последний имеет двухярусное строение. Нижний ярус – древний (рифей-палеозойский) литифицированный чехол, граница которого с фундаментом проходит на плане вдоль Подольской зоны разломов. Верхний ярус – мезозойско – кайнозойский, представлен почти нелитифицированными отложениями от альба до современных. Мощность его возрастает от нескольких метров на северо-востоке

площади в районе г. Гниvani до 450–500 м на юго-востоке в районе с. Червонознаменка.

На юго-западном склоне Украинского щита для изучения степени ката-и метагенеза были выбраны базальные слои венда, представленные псефито-псаммитовыми отложениями могилев-подольской серии. В этих слоях на всем протяжении Подольской зоны разломом локализовано множество проявлений флюорита, барита, сфалерит-галенит-пиритовой минерализации. Самое крупное из них - Бахтыньское флюоритовое месторождение. Для всех проявлений характерно следующее: приуроченность минерализации к песчаникам и гравелитопесчаникам, находящимся на различных стадиях ката-и метагенеза, широкое развитие эпигенетического пойкилитового цемента кальцитового состава, околорудные кварц-диккитовые, кварц-серицитовые, кварц-серицит-эпидотовые метасоматические изменения, зависимость характера выделения рудной минерализации от уплотнения пород и уменьшения открытой пористости. Объектом исследования явились наиболее продуктивные ольчедаевские, ломозовские и ямпольские слои. Они достаточно выдержаны, хорошо прослеживаются вдоль всего юго-западного склона Украинского щита и в литологическом отношении наиболее благоприятны для изучения катагенетических преобразований, поскольку представлены мономинеральными кварцевыми, реже олигомиктовыми каолинистыми средне- и мелкозернистыми песчаниками, аркозовыми песчаниками и гравелитопесчаниками.

В результате проведенного стадийного анализа осадочных пород на основе петрографических и минералогических исследований установлено, что постдиагенетические изменения рудовмещающих отложений рифея-венда на всем протяжении юго-западного склона Украинского щита заметно отличаются и имеют различную интенсивность /табл. I. /. На стадиях ката-и метагенеза под действием давления и температуры и при активном участии воды и газов происходят изменения осадочных пород, выраженные в изменении минерального состава и структуры песчаников, окварцевании песчаных пород за счет растворения вещества, аутигенная карбонатизация; новообразование альбита, анатаза, рутила, сфена; уменьшение пористости и увеличение плотности пород, преобразование каолинита в диккит, глинистого вещества в хлорит, гидрослюда и далее в безводные слюды. Изучение этих изменений позволяет определить степень катагенеза пород, наметить физико-химические условия ката-и метагенеза и по ним предположить

глубину погружения осадочных отложений.

Таким образом в пределах Бахтынского рудного поля условия прогрессивного катагенетического изменения базальных отложений венда отвечают погружению пород на глубину 2,5–3,5 км, где температура (при геотермическом градиенте $30^{\circ}/\text{км}$) составила $80\text{--}115^{\circ}\text{C}$. Соответственно преобразования пород на стадии глубинного катагенеза происходят на глубине 4 – 4,65 км, где температура составляет $115\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Преобразования отложений венда зоны начала раннего метагенеза происходят при температурах $140\text{--}175^{\circ}\text{C}$, что соответствует глубине залегания пород 4,65–5 км. Поздние метагенетические изменения осадочных пород позволяют оценить глубину погружения в 5–6 км при температуре $175\text{--}230^{\circ}\text{C}$.

В результате изучения постдиагенетических преобразований вмещающих пород установлено, что зоны катагенеза имеют широкое латеральное распространение, тогда как зоны метагенеза характеризуются более локальным развитием /рис. I /. Границы между ними, как правило, приурочены к крупным разрывным нарушениям северо-восточного простирания, что указывает на ступенчатое погружение поверхности фундамента с севера на юг.

Второй тезис. Однотипная барит-флюорит-сульфидная минерализация в отложениях венда на всем протяжении Подольской зоны разломов имеет постоянный состав, однако по мере усиления постдиагенетических изменений и потери песчаниками пористости вкрапленный и цементный типы минерализации сменяются прожилковым, а стратиформные залежи флюорита – секущими прожилковыми и брекчиевыми флюоритоносными зонами.

Проявления барит-флюорит-галенит-сфалеритовой минерализации располагаются в различных зонах ката- и метагенеза вендских отложений. С северо-запада на юго-восток изучавшиеся проявления и площади минерализации размещаются в следующем порядке: Бахтынское флюоритовое месторождение, рудопроявление Винож, Атаки-Сорокская площадь с Думбровенским проявлением, Резинская площадь, Котовское рудопроявление, Октябрьская площадь, Новосветовское рудопроявление /рис. I /. Минеральный состав барит-флюорит-полиметаллических проявлений, приуроченных к Подольской зоне разломов, прост и на всем протяжении зоны не имеет существенных отличий. Главные рудные минералы представлены пиритом, марказитом, галенитом, сфалеритом, халь-

Степень постдиагенетических изменений песчаников венда и характер выделения рудной минерализации на юго-западном склоне Украинского щита

Стадия изменения	Степень изменения	Пористость открытая %	Постдиагенетические изменения		Характер выделения рудной и сопутствующей минерализации	
			структура	преобразования и состав цемента		
I	2	3	4	5	6	7
глубинный катагенез	> П	В олиго-миктовых песчаниках	до I4-I6	Конформизм до 25 %	Цемент поровый, порово-петельчатый, порово-пленочный, реакционный каолинит-гидрослюдистый	Поровый, полубазальный флюоритовый, пойкилобластовый кальцитовый цемент, мелкие гнезда дикрита. Метакристаллы, стяжения, вкрапленность пирита, послонные выделения и вкрапленность сфалерита, галенита, халькопирита. Редкие кальцитовые и флюоритовые прожилки.
	Ш	В кварцевых песчаниках	до I2-I6	Конформизм до 50 %, кварцитовидные структуры до 5 %, инкорпорационное сочленение зерен	Цемент порово-пленочный, петельчатый, реакционный гидрослюдистый, хлорит-гидрослюдистый, хлоритовый, реликты каолинитового цемента	Поровый флюоритовый, кальцитовый; пойкилобластовый кальцитовый цемент. Вкрапленность и метакристаллы пирита, галенита, часто прожилки кальцитового, флюорит-кальцитового, галенит-кальцитового состава. Мелкие линзы, прослойки вкрапленности, мелкая вкрапленность битумов. Редкие барит-кальцитовые прожилки в гесчанике
ранний метагенез	> Ш		I0-I4	Конформизм до 80 %, кварцитовидные структуры до 25 %, кристификационные до 25%	Бесцементная цементация, петельчатый, пленочный, реликтовый поровый гидрослюдистый, хлоритовый, серицитовый цемент	Поровый баритовый, флюоритовый кальцитовый и галенитовый цемент, вкрапленность галенита, сфалерита, пирита. Прожилки кальцита, барита, флюорита, пирита, галенита и сложного состава

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7
ранний метатенез	IV ₁	В аркозовых и полимиктовых песчанниках	2-4	Конформизм до 80-90 % кварцитовидные структуры более 25%, инкорпорационные сочленения зерен более 25 %	Беспементажная пементация, реликтовый поровый цемент, гидрослюдистый чешуйчато-волокнистого строения, хлоритовый, серицитовый, отдельные участки кварцевого или альбитового цемента. Новообразования сфена, рутила, анатаза.	Прожилки флюоритового, флюорит-кальцитового, баритового состава с галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом. Пленки халькопирита и галенита на стенках тектонических трещин.
поздний метатенез	IV ₂	- " -	меньше 2	Конформизм до 100 %, кварцитовидные инкорпорационные более 50 %, крустификация, фестончатое растворение зерен более 20 %, микростилолитовые швы	Беспементажная пементация, реликтовый поровый цемент (менее 5%), кварц и альбит образуют самостоятельные выделения в цементе. Регенерационный кварц разрастается в виде зубчатых "бородок" и шипов в межзерновое пространство. Новообразования сфена, рутила, анатаза.	Прожилки сложного барит-кварц-флюорит-кальцитового состава с галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом, керитом. Пленки халькопирита, пирита, и галенита на стенках тектонических трещин. Цемент тектонических брекчий флюоритового состава.

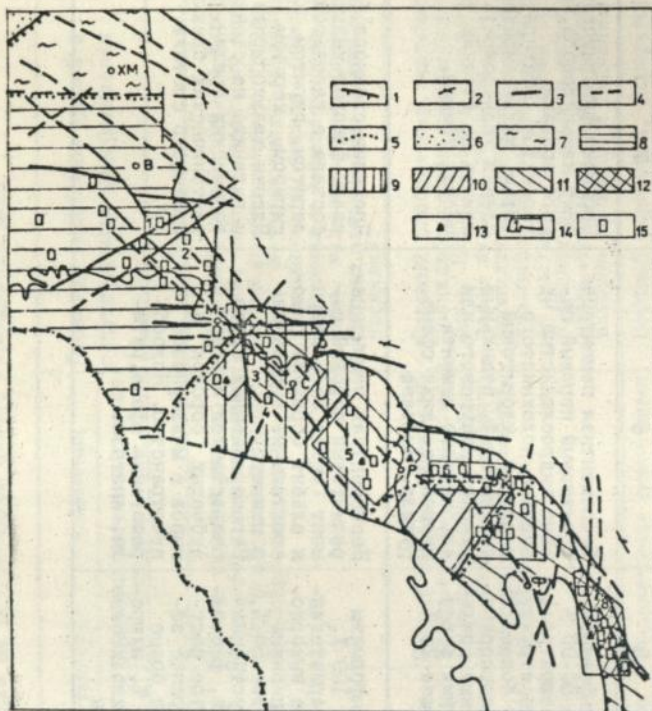


Рис. I. Карта ката- и метагенетических изменений и рудоносности базальных слоев могилев-подольской серии венда на юго-западном склоне Украинского щита. 1 - граница распространения отложений ольчедавских, лозовских и ямпольских слоев могилев-подольской серии под чехлом мезозойско-кайнозойских отложений; 2 - кристаллический фундамент. Тектонические нарушения: 3 - по геологическим, геофизическим данным; 4 - по космическим данным. 5 - границы зон катагенеза. Степени катагенеза: 6 - I, 7 - II, 8 -> II, 9 - III, 10 -> III, 11 - IV, 12 - IV₂. 13 - битумная минерализация; 14 - рудопроявления: 1 - Бахтыньское, 2 - Виножское, 3 - Атаки-Сорокская площадь, 4 - Думбровны, 5 - Резинская площадь, 6 - Котовское, 7 - Октябрьская площадь, 8 - Новосветовское; 15 - барит-флюорит-полиметаллическая минерализация. Населенные пункты: Хм - Хмельницкий, В - Виньковцы, М-П - Могилев-Подольский, С - Сороки, Р - Рыбница, К - Котовск, Ф - Фрунзовка.

II

ко пиритом, нерудные - флюоритом, баритом, небольшим количеством кальцита и литийсодержащим хлоритом.

Околорудные метасоматические изменения, сопровождающие барит-флюорит-полиметаллическую минерализацию, характерны для всех рудопроявлений этой формации. Однако они не всегда достаточно хорошо выражены или же трудно отличимы от катагенетических изменений. Околорудные метасоматиты развиты как в породах осадочного чехла, так и в породах кристаллического фундамента. По минеральному составу для песчаников венда можно выделить кварц-диккитовые, кварц-серицитовые, кварц-серицит-хлорит-эпидотовые метасоматические изменения. В кристаллическом фундаменте развиты преимущественно кварц-хлорит-серицитовые, кварц-эпидот-серицит-хлоритовые и кварц-альбит-эпидот-хлорит-серицитовые изменения.

Взаимоотношение новообразованных кварца, диккита, хлорита, серицита и эпидота с ката-и метагенетическими минералами, а также температуры образования отдельных минералов однозначно указывают на наложенный характер околорудных метасоматитов.

Установлено, что морфология новообразованных минеральных выделений зависит от степени постдиагенетического изменения вмещающих пород.

Так к зоне />II/, переходной между зонами среднего /II/ и глубинного /III/ катагенеза, приурочено наибольшее количество проявлений барит-флюорит-полиметаллической минерализации, большинство из которых характеризуется пластовой формой рудных залежей / рис. I /. Выделения рудной и сопутствующей минерализации представлены в виде порового, полубазального флюоритового, пойкилобластового кальцитового цемента, вкрапленностью и послойным выделением новообразованных минералов /таб. I /. Прожилки редки, развиты преимущественно в фундаменте и в предва- рительно окварцованных или оплавленных породах чехла. Открытая пористость в олигомиктовых песчаниках составляет I4-I6 %.

Большое количество, хотя и более мелких, проявлений барит-флюорит-галенит-сфалеритовой минерализации расположено в зоне глубинного катагенеза (III степень) (рис. I). Характерная черта - спорадическое проявление минерализации в виде мелких линз, прослоев вкрапленности. Часто в песчаниках развивается поровый флюоритовый, пойкилобластовый кальцитовый цемент. Эпизодически в терригенных породах венда встречаются маломощные прожилки различного состава (таб. I). В отличие от вышеописан-

ной зоны здесь всегда присутствуют углеводороды – в виде мелкой вкрапленности твердых битумов, тонкой пропитки отдельных прослоев породы, жидкой или твердой фазы в газово-жидких включениях в кальците. Открытая пористость в кварцевых песчаниках составляет 12–16 %.

Зона (> III), переходная между глубинным катагенезом (III) и ранним метагенезом, расположена в юго-восточной части Подольской структурно-минерогенической зоны. Площадь зоны (> III) довольно ограничена по сравнению с другими зонами (рис. I). Здесь встречено небольшое количество проявлений минерализации, преимущественно прожилкового характера. Редко можно встретить поровый баритовый, флюоритовый или галенитовый цемент (табл. I). Открытая пористость в кварцевых песчаниках уменьшается до 10–14 %.

В зоне раннего метагенеза (IV₁ степень) все проявления минерализации имеют прожилковый характер. Открытая пористость в аркозовых и полимиктовых песчаниках составляет 2–4 %.

Зона позднего метагенеза (IV₂) выделена на небольшом участке вдоль Одесского разлома на Новосветовском рудопроявлении (рис. I). Здесь в алевролитах хрустовской свиты установлены секущие зоны брекчий на флюорит-кальцитовом цементе. Среди них почти всегда находятся каплевидные (округлые) выделения твердого битума – низшего керита. Характер выделения рудной и сопутствующей минерализации преимущественно прожилковый. Галенит или халькопирит часто образуют пленки и примазки на стенках тектонических трещин. Открытая пористость в аркозовых и полимиктовых песчаниках меньше 2 %.

Таким образом, однотипная барит-флюорит-полиметаллическая минерализация в отложениях венда характерна для всех зон постдиагенетических изменений вмещающих пород от начала глубинного катагенеза до позднего метагенеза. На всем протяжении Подольской зоны разломов она имеет постоянный состав, однако характер локализации оруденения и качество руд зависят от степени катагенеза пород.

Третий тезис. Максимальная температура гомогенизации газово-жидких включений в минералах барит-флюорит-галенит-сфалеритовых проявлений (до 330°C) превышает максимальную температуру постдиагенетических изменений вмещающих пород (до 230°C), что вместе с конфигурацией палеотемпературных аномалий и составом флюидной фазы указывает на наложенный характер оруденения и дополнительный источник тепла, связанный с глубинным флюидным

потоком в Подольской зоне разломов.

Для выяснения температурных условий формирования оруденения барит-флюорит-полиметаллической формации исследовались барит, флюорит, кальцит и кварц. Эти минералы содержат большое количество газово-жидких включений (ГЖВ) как первичных так и первично-вторичных, а также сингенетичные им включения жидкой углекислоты (Котовское и Думбровенское рудопроявления). На основании термобарогеохимических исследований установлено, что последовательность минералообразования в стратиформных рудных залежах (в осадочном чехле) и жилах (в кристаллическом фундаменте) в целом совпадает и представляется следующей: кальцит-барит-кварц-флюорит-сульфиды. В результате проведенных температурных исследований для минералов барит-флюорит-полиметаллических проявлений Подольской зоны разломов построены гистограммы, на которых показаны температуры гомогенизации ГЖВ в новообразованных минералах (рис. 2,3). Распределение температур гомогенизации ГЖВ в минералах на Бахтынском флюоритовом месторождении и других проявлениях Подольской зоны разломов указывает на близкие температурные условия формирования кальцита, флюорита, барита и кварца. Интервал температур гомогенизации ГЖВ в новообразованных минералах в целом выше температурного интервала ката-и метагенетических преобразований пород для соответствующих зон на всем протяжении Подольской структурной зоны.

Установлено, что в газовой фазе растворов преобладает углекислый газ (до 95 %) и присутствует небольшое количество углеводородов. На Бахтынском флюоритовом месторождении, кроме названных газов в небольшом количестве обнаружен сероводород. Преобладание в газовой фазе CO_2 , наряду с температурой гомогенизации ГЖВ в минералах, свидетельствует о высокой температуре глубинного очага рудообразующих растворов.

На основании детальных исследований флюорита, проведенных Юром Ю.В. (1973), Зацхой Б.В. (1989), Кузнецовой С.В. (1988), Мельниченко Д.Н. (1992) и другими исследователями установлено, что церий-неодимовая специализация редких земель в минерале, аномально высокое содержание HF , CO_2 , CO и CH_4 в газовой фазе включений, а также сравнительно высокая температура кристаллизации флюорита ($260-180^\circ\text{C}$) указывают на глубинный характер растворов. Установленная максимальная температура гомогенизации ГЖВ в минералах, достигающая $300-340^\circ\text{C}$, позволяет предполагать

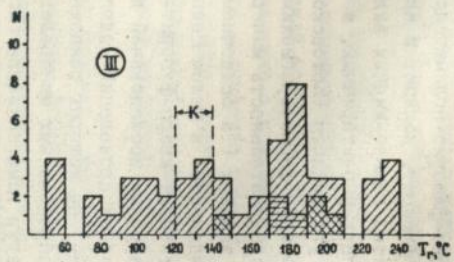
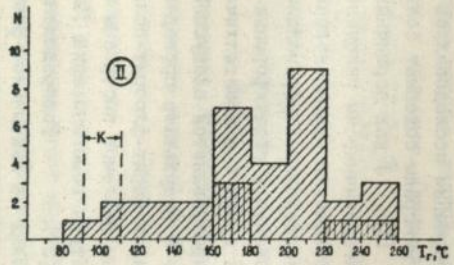
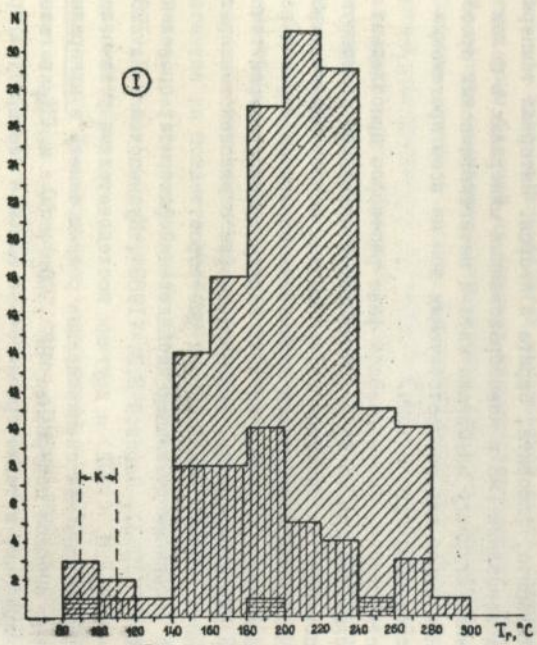


Рис. 2. Распределение температур гомогенизации ГЖВ в минералах на Бахтынском месторождении (I), Виножском (II) и Котовском (III) рудопроявлениях. Условные обозначения см. на рис. 3.

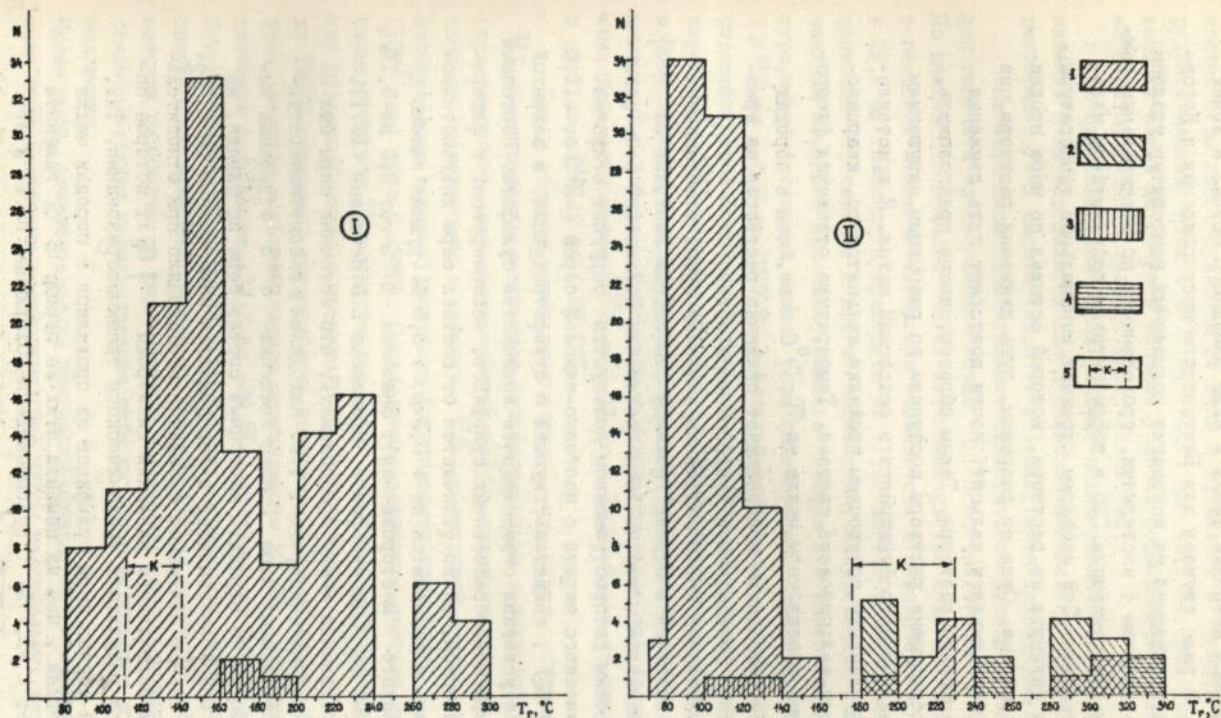


Рис.3. Распределение температур гомогенизации ГЖВ в минералах на Думбровенском (I) и Новосветовской (II) рудопроизведениях. 1 - кальцит, 2 - барит, 3 - флюорит, 4 - кварц, 5 - температурный интервал катагенетического преобразования пород.

дополнительный источник тепла в виде флюидного потока в зонах разломов. В ряде случаев для Бахтынского месторождения и Котовского рудопоявления на основании полученных температур удалось построить разрезы с изотермами, проведенными по максимальным температурам гомогенизации ГЛВ в дофлюоритовом пойкилитовом кальцитовом цементе. Эти изотермы отражают минимальные температуры отложения кальцита из раствора, который остывал по мере продвижения от разлома. Судя по разрезам, путь движения раствора, из которого откладывался кальцит, почти повторяет путь движения аргиллизующего раствора. Таким образом, можно предположить, что рудообразующие растворы поступали по разрывным нарушениям из кристаллического фундамента в осадочный чехол. К кристаллическому фундаменту приурочены прожилки кальцитового, кварцевого, флюорит-кальцитового состава. Температура отложения флюорита и кварца в осадочном чехле на $70-75^{\circ}\text{C}$ ниже, чем в породах фундамента, что также подтверждает движение растворов из кристаллического фундамента в платформенный чехол.

Значительный объем изотопных анализов проб, отобранных автором, выполнен в Отделе геохимии стабильных изотопов ОМ ИГЕМ. Установлено, что на всем протяжении Подольской зоны разломов широким распространением пользуются округлые стяжения диагенетического пирита с изотопно-тяжелой серой ($\delta^{34}\text{S}$ от $+11,5$ до $+47,7\text{‰}$), свидетельствующей о сульфатредукции в закрытой системе, в условиях ограниченного количества сульфата. Изотопный состав серы новообразованных сульфидов, ассоциирующих с флюоритом и кальцитом, резко отличается от состава серы диагенетического пирита и колеблется от $+0,3$ до $+3,5\text{‰}$ (рудная залежь №1 Бахтынского месторождения). Значения $\delta^{34}\text{S}$ от $0,0$ до $+5,1\text{‰}$, характерные для тех же сульфидов, приведены С.В. Нечаевым (1971). На этом основании можно предположить, что источник серы был достаточно гомогенизирован, т.е. находился в высокотемпературной области земной коры. Однако значения $\delta^{34}\text{S}$ отдельных минералов могут не отражать изотопный состав серы во флюиде, из которого они образовались, а определяются изменениями pH и O_2 . В данном случае отложение сульфидов происходило при относительно низком парциальном давлении кислорода ($f\text{O}_2$), которое повышалось в результате тектонического трещинообразования. Так, изотопный состав серы сульфидов из прожилков в породах чехла более "легкий", чем из цемента этих же пород: $\delta^{34}\text{S}$ галенита составляет ($-1,7\text{‰}$) (рудопоявление Озаринцы, пр.1) и от ($-0,7\text{‰}$) до ($-1,1\text{‰}$) (Нечаев, 1971). Аналогичный изотопный

состав серы имеют сульфиды из жилы и прожилков в граните на рудопроявлении Винож ($\delta^{34}\text{S}$ от $-1,7$) до $+3,1$ ‰). Это указывает на общий источник и близкие условия формирования сульфидов из стратиформных и жильных флюоритовых тел.

На Думбровенском барит-флюорит-полиметаллическом рудопроявлении и на его флангах для песчаников могилевской свиты характерно $\delta^{34}\text{S}$ пирита $(-0,3) + +1,5$ ‰, галенита $(-0,7)$ ‰.

На Котовском барит-галенит-сфалеритовом рудопроявлении для галенита из песчаников венда $\delta^{34}\text{S}$ от $(-11,3)$ до $(-17,5)$ ‰. По данным С.В. Нечаева (1971) изотопный состав серы сульфидов в вендских отложениях Подолии колеблется: в пирите от 0,0 до $+29,2$ ‰ галените и сфалерите от $(1,1)$ до $+10,2$ ‰. Свинцово-цинковые Заречанское и другие проявления, приуроченные к песчаникам верхнего ордовика, нижнего кембрия и к известнякам силура, имеют изотопный состав серы галенита из терригенных пород ($\delta^{34}\text{S}$ от $+5,3$ до $17,7$ ‰) близкий к таковому для сульфидов рудопроявлений Подольской зоны. В известняках галенит характеризуется $\delta^{34}\text{S}$ равной $(-20,6)$ ‰. На участке между Котовским и Новосветовским рудопроявлениями новообразованный пирит, ассоциирующий с баритом, флюоритом и кальцитом в цементе песчаников, характеризуется $\delta^{34}\text{S}$ от $0,6$ ‰ до $(-10,9)$ ‰, а из прожилка в этих же породах до $(-22,5)$ ‰.

Таким образом можно предположить, что пирит, обогащенный ^{34}S , образовался в результате сульфатредукции в закрытой системе (при диагенезе, начальном катагенезе), а пирит со сдвигом изотопного состава серы в сторону ^{32}S - в открытой системе при относительно высоких значениях фугитивности кислорода (10^{-37} атм) (Фор Г., 1989). Определение изотопного состава серы раннего барита (Новосветовское барит-флюорит-полиметаллическое рудопроявление) с температурой гомогенизации ГЖВ от 317 до 190°C позволяет предположить значение $\delta^{34}\text{S}$ исходного сульфата, которое в данном случае составляет $+20,4$ ‰. Близкие значения ($\delta^{34}\text{S}$ от $+22,4$ до $+24,5$ ‰) получены по бариту из битум-баритового прожилка в мигматитах фундамента. Изотопный состав серы позднего барита ($\delta^{34}\text{S} + 39,7$ ‰) из прожилка в каменных базальтах на южном фланге Котовского рудопроявления свидетельствует о расходовании серы сульфата в процессе рудотложения.

Кроме того, для составления прогнозно-минерогенической карты нами были построены вспомогательные карты максимальных темпера-

АНБ им. В. Стефанюк
АН УРСР

тур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах Подольской зоны разломов и изотопного состава серы сульфидов. На карте изотопного состава серы сульфидов видно, что на общем фоне распространения сульфидов с изотопно-тяжелой серой ($\delta^{34}\text{S} > +10\%$) отмечаются участки с $\delta^{34}\text{S}$ около 0,0 ‰. Еще более низкие значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах установлены на Котовском барит-полиметаллическом рудопоявлении (до -19,5 ‰) и к северо-западу от Заречанского полиметаллического рудопоявления (до -20,6 ‰). Совпадение в плане участков распространения сульфидов с изотопно-легкой серой и участков с наиболее высокими температурами гомогенизации газовой-жидких включений в эпигенетических минералах (т.е. участков поступления из фундамента минерализующих растворов) указывает также на связь аномалий изотопно-легкого состава серы с разломами, обусловившими проницаемость отложений венда как для восходящих растворов, так и для атмосферного кислорода. Таким образом, участки, где распространены сульфиды с более изотопно-легкой серой ($\delta^{34}\text{S} + 10\%$ и ниже), чем диагенетические, по-видимому, отвечают тектоническим узлам с максимальной раскрытостью трещин в момент формирования полиметаллической минерализации.

На основании полученных термобарогеохимических данных построена карта максимальных температур гомогенизации ГЖВ в минералах Подольской зоны разломов. Изотермы вытянуты вдоль разрывных нарушений, или имеют изометричную конфигурацию, совпадающую со структурными узлами. По-видимому участкам с высокими палеотемпературами образования эпигенетических минералов отвечают наиболее проницаемые тектонические структуры, по которым из кристаллического фундамента в осадочный чехол поступали минерализующие растворы.

Четвертый тезис. Новообразованные минералы стратиформных рудных залежей в осадочном чехле и жил в кристаллическом фундаменте имеют аналогичный изотопный состав серы, углерода и кислорода, свидетельствующий о генетическом единстве минералов. Рудообразующие растворы поступали из относительно высокотемпературной области кристаллического фундамента по разрывным нарушениям в осадочный чехол и формировали оруденение при участии вод метеорного происхождения.

Изотопно-геохимические исследования ранее проводились С.В. Нечаевым (1971), Г.Г. Виноградовым (1969), Н.П. Щербакон (1970) и др.

Изотопный состав углерода кальцита в цементе песчаников

($\delta^{13}\text{C}$ от $-8,5$ до $+7,1\%$), в прожилках, секущих песчаники ($\delta^{13}\text{C}$ от $+1,7$ до $+19,8\%$) и граниты и мигматиты фундамента ($\delta^{13}\text{C}$ от $-9,0$ до $-17,9\%$), практически совпадает. Это указывает на единый источник углекислоты, участвовавший в образовании кальцита прожилков в фундаменте и эпигенетического цемента песчаников. Обогащенность углерода изотопом ^{12}C позволяет предположить участие в образовании кальцита изотопно-легкой углекислоты, получающейся при эндогенном окислении жидких и газообразных углеводородов и других углеродистых соединений, как находившихся во вмещающих породах так и поступающих вместе с минерализующим раствором. Значения $\delta^{13}\text{C}$ из вулканических пород и сопровождающих их водно-газовых флюидов (Фор, 1989) также довольно близки значениям $\delta^{13}\text{C}$ кальцита Подольской зоны разломов.

Во всяком случае карбонатные породы фундамента ($\delta^{13}\text{C}$ кальцифира от $+2,0$ до $+4,3\%$) не могут служить источником углерода для гидротермальных карбонатов в рудных залежах и жилах.

Природу источника воды минерализующих растворов можно предположить с учетом изотопного состава кислорода новообразованных карбонатов. Пересчет на $\delta^{18}\text{O}$ воды с поправкой на температуру образования кальцита позволяет выделить две группы:

- 1) с $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ от $-3,5$ до $+0,6\%$ и
- 2) с $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ от $+3,6$ до $+6,4\%$

Если исходить из того, что $\delta^{18}\text{O}$ для магматических вод составляет $+5,5 \div +10,0\%$, для метаморфических вод от $+5,0$ до $+25,0\%$, а для метеорных вод $(-10,0)\%$ и ниже (Фор, 1989), то кальциты (вторая группа) Бахтынского рудного поля и других рудопоявлений Подольской зоны разломов могут быть образованы остывающими ($110-150^\circ\text{C}$) магматическими или метаморфическими растворами. Кальциты первой группы в этом случае должны быть образованы смешанными метеорными и глубинными (второй группы) водами с температурой $70-115^\circ\text{C}$. Однако не исключено, что все значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ получены в результате смешивания метаморфических (глубинных нагретых вод неясного генезиса, длительное время находившихся во взаимодействии с метаморфическими породами) и более холодных метеорных вод. Во всяком случае глубинный компонент воды растворов несомненно присутствует, а сходство изотопного состава кислорода воды, образовавшей кальциты чехла и фундамента указывает на единство источника рудообразующих растворов.

В результате проведенных исследований составлена прогнозно-минерагенетическая карта на флюорит масштаба 1:500000. Геологической основой карты являются листы государственной геологической карты м-ба 1:200000, трансформированные в м-б 1:500 000. Структурной основой карты являются схема интерпретации геофизических съемок и схема дешифрирования космофото-материалов разного масштаба. На прогнозно-минерагенетической карте м-ба 1:500 000 отображены закономерности пространственного распределения типоморфных (Pb, Zn, Ba, Cu, Li) элементов в породах осадочного чехла и кристаллического фундамента и вынесены все проявления барит-флюорит-полиметаллической рудной формации с содержанием полезных компонентов равным или выше 0,3%, а также установленная южная граница распространения флюоритовой минерализации.

Кроме того, в связи с тем, что Li - содержащий хлорит часто встречается с флюоритовым (Бахтынское месторождение) и барит-полиметаллическим (Котовское рудопроявление) оруденением, на прогнозно-минерагенетической карте выделены аномальные зоны по литию в качестве поискового признака как в породах чехла, так и в кристаллическом фундаменте. Установлено, что барит-флюорит-галенит-сфалеритовая минерализация проявлена на протяжении всей Подольской минерагенетической зоны. Геохимические аномалии рудных элементов в целом тяготеют к зонам разрывных нарушений северо-западного простирания. В контроле аномалий немаловажную роль играют нарушения субмеридионального и северо-восточного направлений, кроме того геохимические ореолы имеют субширотное ограничение. Ореолы распространения рудных элементов в породах кристаллического фундамента имеют те же закономерности, что и в породах осадочного чехла. Таким образом, "сквозной" характер распределения элементов и приуроченность их к разломам может указывать на наложенный характер концентрации элементов.

В результате проведенных исследований для выделения поисковых критериев и признаков и прогнозирования флюорит-барит-полиметаллического оруднения была составлена геолого-генетическая модель типового для региона месторождения флюорита и получены перспективы промышленного использования барит-флюорит - полиметаллических руд "Бахтынского типа".

Установлено, что единственным объектом, который может представлять промышленный интерес, в пределах Подольской структурно-минерагенетической зоны является Бахтынское флюори-

товое месторождение. Руды здесь практически мономинеральные и представляют собой песчаники на флюоритовом цементе с примесью кальшита и диккита. Барит и сульфиды полиметаллов встречаются редко и в незначительном количестве. Содержание флюорита ограничивается объемом порового пространства, в среднем составляя 19,5%. Запасы флюорита, подсчитанные по категории C_2 , определены в 10 млн. т., прогнозные ресурсы по категории P_1 достигают 13 млн. т. Согласно сообщению Новосельцева Д.А. (Правобережная экспедиция ПГО "Севукргеология") по разработанной технологии, из руд Бахтынского месторождения может быть получен основной концентрат ФФ-95, полевошпатовый концентрат с высоким калиевым модулем и кварцевый концентрат. В этом случае отработка месторождения будет прибыльной и позволит удовлетворить потребности Украины в флюоритовом сырье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований получены следующие основные выводы.

На юго-западном склоне Украинского щита на протяжении почти 400 км, в базальных слоях венда, представленных псефито-псаммитовыми отложениями могилев-подольской серии, установлена латеральная зональность постдиагенетических изменений, которая выражается в том, что с севера на юг осадочные породы, находящиеся на ранней ступени катагенеза, сменяются более измененными - вплоть до протерпевших глубинный метagenез.

Ката- и метagenетические преобразования пород выразились в изменении минерального состава, уменьшении открытой пористости и уплотнении песчаников.

Для Подольской зоны разломов описаны околорудные метасоматиты, сопровождающие барит-флюорит-полиметаллическую минерализацию. В осадочном чехле они представлены кварц-диккитовыми, кварц-серицитовыми и кварц-эпидот-хлорит-серицитовыми изменениями, которым отвечают близкие по составу изменения в кристаллическом фундаменте. Дорудная аргиллизация осадочных пород сопровождается выщелачиванием глинистого цемента песчаников, что ведет к увеличению открытой пористости и создает благоприятные условия для локализации оруденения.

Доказано, что характер локализации оруденения и качество руд зависят от степени катагенеза пород: в слабоизмененных пористых породах находятся вкрапленные руды, нередко образующие базальный цемент песчаников, в сильно измененных ката- и

метагенезом крепких породах преобладает заполнение трещин. Стратиформные залежи флюорита сменяются секущими прожилковыми и брекчиевыми флюоритоносными зонами.

Установлено, что однотипная барит-флюорит-полиметаллическая минерализация в отложениях венда характерна для всех зон постдиагенетических изменений. На всем протяжении Подольской зоны разломов она имеет постоянный состав, который не зависит от степени изменений вмещающих пород. Наряду с этим в зонах метагенеза и глубинного катагенеза в ассоциации с обычными минералами присутствуют битумоиды. Околорудные изменения и рудная минерализация в Подольской зоне разломов имеют наложенный характер, т.к. сформировались после ката-и метагенетического преобразования пород.

Установлено, что температура рудообразующих растворов на начальных стадиях минералообразования была выше, а на конечных-ниже, чем температура постдиагенетических изменений вмещающих пород. Температуры образования однотипных минеральных ассоциаций в прожилках среди пород осадочного чехла ниже на $70-75^{\circ}\text{C}$, чем в прожилках из пород фундамента. Это свидетельствует о том, что растворы поступали из более глубоких горизонтов земной коры, а рудообразование, судя по эволюции температурного режима, происходило на фоне воздымания и завершилось на глубине около 2 км от дневной поверхности.

Установленная максимальная температура гомогенизации ГЖВ в эпигенетических минералах (до 340°C), конфигурация палеотемпературных аномалий и состав флюидной фазы подтверждают наложенный характер оруденения и наличие дополнительного источника тепла, связанного вероятно с глубинным флюидным потоком в Подольской зоне разломов.

Физико-химические условия минералообразования и изотопный состав серы, углерода и кислорода указывают, что рудная минерализация отложилась из восходящих глубинных средне- и низкотемпературных хлоридных растворов с газовой фазой углеводородно-углекислого состава, в различной степени разбавленных метеорными водами. В этом плане рудообразование в Подольской зоне разломов можно рассматривать как взаимодействие в области разгрузки литогенных углеводородно-хлоридных подземных вод элизионного бассейна, восходящих нагретых углекислых растворов глубинного происхождения и слабосульфатных инфильтрационных вод верхнего гидрогеологического яруса.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. О связи стратиформной барит-флюорит-полиметаллической минерализации в Подольской зоне разломов (совместно с В.А.Шумлянским, И.З.Коростышевским, С.В.Кузнецовой) - Доклады АН УССР. 1988. №6. т.302. С.1454-1457.
2. Оценка потенциала стратиформного медного и свинцово-цинкового оруденения в осадочных толщах фанерозоя УССР (совместно с Д.П.Хрущевым, В.А.Шумлянским, В.Г.Кардаш, С.Д.Лепким, И.З.Коростышевским, С.В.Кузнецовой, В.Г.Ивановым)- Геол. журнал.1989. №2. С.76-85.
3. Хрустовская свита в разрезе верхнего протерозоя северо-западного Причерноморья (совместно с В.А.Шумлянским, Т.В.Дудар)- Доклады АН УССР. 1989. №12. С.21-25.
4. Ката- и метагенетическое рудообразование в амагматических областях (совместно с В.А.Шумлянским, Т.В.Дудар, Е.Г.Сушук, О.М.Ивантишиной, М.В.Безуглой, Н.В. Жикаляком, Ю.А.Новосельцевым, А.Т.Субботиным) - Тезисы докладов XII Всесоюз. совещ. 1990г., Киев, Ч.2. С.160-162.
5. Рудообразование в условиях ката- и метагенеза (совместно с В.А.Шумлянским, Т.В.Дудар, Е.Г.Сушук, О.М.Ивантишиной, М.В.Безуглой, Н.В.Жикаляком, Ю.А.Новосельцевым, А.Г.Субботиным)- Геол.журнал. 1990. №2.
6. Протометаморфизм и рудообразование в вулканогенно-осадочных образованиях венда на западном склоне Украинского щита (совместно с А.Г.Субботиным, С.В.Кузнецовой) - Тезисы докл. XII Всесоюз. совещ. 1990.Киев. Ч.1. С.95-96.
7. Стратиформное флюоритовое оруденение Бахтынского месторождения (совместно с В.А.Шумлянским, Ю.А.Новосельцевым) - Тезисы Межрегион. конф. по стратиформным м-ниям. 1990. Чита Ч.П. С. 189-190.
8. Стратиформное оруденение в осадочных формациях Украины (совместно с Д.П.Хрущевым, В.А.Шумлянским, Л.И.Кулишем, Г.С.Компаниец, С.Д.Лепким, Ю.А.Новосельцевым, М. Ковальчуком) - Тезисы Межрегион. конф. по стратиформным м-ниям. 1990. Чита. Ч.1. С.97-99.

9. Глубинная дегазация и минерализация в зонах активизированных разломов на западном склоне Украинского щита (совместно с А.В.Шумлянским) - М.1991.

10. Изучение рудообразования в условиях регионального ката- и метазенеза осадочных пород платформенного чехла и складчатых областей (совместно с В.А.Шумлянским, Е.Г.Сущук, О.М.Ивантишиной, Т.В.Дудар, М.В.Безуглой) - Отчет по теме I.5.7.I Кн.4. № 01860021060. 39-86 26/I. Инв. № 029. I0005051.

Подписано в печать 5.II.92г формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл. печ. л. I, O. Тираж 100 экз. Заказ № 1712
Отпечатано ЦУОП ГНПП "Плодвинконсерв" г.Киев, Саксаганского, I

469029

AB 26.297

AB 26.297