



# Äëàáí è äëàí áí òè í à íáùèÿ äáíëíâí-ääí àòè÷áí ì íäàè çà í àõíäèùàòà îò Ôëóíðèòíâàòà ôíðì àöèÿ â Áúëääðèÿ

## Áíääáí à Çèääðíâà, Í èèíèà Çèääðíâ

Öáí òðàèíà äáíðàòíðèÿ íí íëíäàèíäèÿ è èðèñòàèíäàòèÿ ìðè ÁÁÍ, BG-1113 Ñíòèÿ; E-mail: zidarova@interbgc.com; nzidarov@interbgc.com

B. Zidarova, N. Zidarov. 2004. *Main elements of the common geogenetic model for deposits of the Fluorite Ore Formation in Bulgaria.* – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 64, 1-3, 55-66.

**Abstract.** The industrial deposits of fluorite in Bulgaria – Slavyanka, Mikhalkovo, and Chiprovci-East originate from hydrothermal systems with similar characteristics. These belong to the Fluorite Ore Formation which is a mineral type of ore formation including hydrothermal fluorite deposits of simple mineralogical composition – fluorite, quartz, calcite ± clay minerals, ±barite, and small amounts of sulfide minerals. Based on published local geogenetic models concerning these deposits the following main elements of the common geogenetic model of the deposits of the Fluorite Formation are specified:

Geological position – the hydrothermal systems are connected with acid magmatism (volcanism), appearing in tectonic units framed by first-order dislocations reaching the Upper Mantle.

Spatial development – controlled by the local structure-deformation scheme and lithology, which determines the morphogenetic type of the deposits: *vein* type in silicate rocks and *stratiform* type in carbonate rocks.

Temporal development – determined by pulsed supply of hydrothermal solutions resulting from temporary closure of their paths due to still deposited mineral products or to contracting tectonic strains.

Hydrothermal activity – organized in a hierarchical system of convective cells of several orders: I – connected with magma generating system; II – circulation of hydrothermal solutions in the deposit or in ore locus of the deposits; III – circulation of the hydrothermal solutions in separate parts of the deposit (fluorite bodies).

Source of substance – fluorine is most probably resulting from degasification of the Upper Mantle, while the remaining components (Ca, Si, Al, and others) coming from the embedding rocks.

Heat mass transport – realized through migration of the solutions, which depends on the thermal gradient, the direction of the heat flow, heterogeneity in the local thermal fields, the degree of openness of the hydrothermal system.

Physical-chemical characteristics of the hydrothermal solutions (according to data on gas-liquid inclusions) – Temperature of the hydrothermal solutions depositing fluorite – it varies between 300-100°C, the industrially important concentrations being in the range 230-170°C (Chiprovci – East); 210-120°C (Slavyanka); and 175-120°C (Mikhalkovo); low salinity ( $\leq 1\%$  NaCl eq), pH=6 (Slavyanka) and pH=4.90 to 5.52 (Mikhalkovo);  $P_{\text{eq}}=3.7$  to 13.0 MPa (Mikhalkovo) and  $P_{\text{eq}}=1.0$  to 20.0 MPa (Slavyanka); transport of fluorine in the form of fluorine ions ( $F^-$ ), silicon-fluorine ( $SiF_6^{2-}$ ); aluminum fluorine ( $AlF_3$ ); and other complex ions, which in decomposing, aside of fluorite, form quartz and clay minerals.

Mechanism of fluorite deposition:

On macro-level – it depends on the local peculiarities of the system (degree of openness) and on the concentration of  $Ca^{2+}$  and  $F^-$  ions on the crystallization front, when the ratio between their activities and the product of dissolution  $a_{Ca^{2+}} \times a_{F^-} / K_{sp, CaF_2} > 1$  the crystallization starts. In the *open spaces* fluorite aggregates and crystals are formed, while in *replacement of carbonate rocks* are formed infiltration metasomatic columns characterized by well-developed zoning in the distribution of fluorite, quartz, and calcite.

On a micro-level – it depends on the degree of openness and the equilibrium state in the system crystal-solution:

– in an open system secretional formation of fluorite is realized. Under conditions far from equilibrium synergetic effects appear leading to self-organization of the medium through dissipation. For a non-equilibrium system there is a cooperative effect of variation in concentration, temperature, pH of solutions, and partial pressure of the dissolved gases therein. Under conditions close to equilibrium – small changes in the concentration, temperature, and pH of solutions affect the process of crystallization and the formation of energetically profitable crystal faces.

– in a closed system local fluctuations occur in the concentration of hydrothermal solutions due to their gravitational stratification, which leads to appearance of aggregates with banded structures (montmorillonite-quartz-fluorite aggregates).

– metasomatic formation – the mechanism results from the cooperative action of four groups of factor: (1) lithologic composition of the medium (different degree of re-crystallization, breccia formation, and fissuring of carbonate rocks); (2) presence of dynamometamorphosed silicate rocks in contact with carbonate rocks and shielding the hydrothermal solutions; (3) tectonic activity; (4) the composition and the physical-chemical parameters of the in-



# Ææāī ē æēāī āī òē í ā í Ìāāēā

Ōēōī ðēōī āāōā ōī ðī āōēy ā í ēī āðāēāī ðēī ðēāðī-  
ōāðī æēī ā ðōāī ā ōī ðī āōēy, æēēþ-āāūā ōēōī ðē-  
ōī āē í āōī æēūā ñ ī ēī āðāēāī ñūñōāā ōēōī ðēō,  
ēāāðō, ēāēōēō ± æēēī āñōē ī ēī āðāēē ± āāðēō ē  
í āçī ā-ēōāēī ī ēī ēē-āñōāī ñōēōēāī ē ī ēī āðāēē  
(Ēāāī í āā ē āð., 1986). Ææāī ēōā æēāī āī òē í ā í æē-  
ī ēy ī í āāē ñā ī ī ēñāī ē ī ī-āī ēō.

## Āāī ēī æēā í āñōāī í āēā í ā ōī ðī ēðāī ā

Í āōī æēūāōā ñā ðāçōēōāō ī ð āāēī ī ñōāā í ā ðēāðī-  
ōāðī æēī ē ñēñōāī ē, ñāúðçāī ē ñ ēēñāē ī āāī āðē-  
çūī (āōēēāī ēçūī), í ðī yāāī ā ðāēōī ī ñēē āāēī ēōē,  
ēī ēōī ñā ðāī ēēðāī ē āāī ī ñōðāī ī ī ð ðāçēī ī ē  
ñōðōēōðē, āī ñōēāūē Āī ðī āōā ī āī ðēy. Í ī ñōūī-  
āāī āōī í ā í ēī āðāēī ī āðāçōāāūēōā ðāçōāī ðē ā  
ñōāāēī ā í āñōāī í āēā í ā ðāçōyāāī ā, í ñēāōðyāāūī  
ī ðī í ēēāāī āōī í ā ōēōī ðñūāúðçāēūēōā ōēōēāē.  
ðōāī ðī āī āyūē ñā ī úðāī ðāçðyāī ēōā ñōðōēōðē, í ī  
ēī ēōī ī ðī í ēēāā ōēōī ðā ī ðē āāāçāōēyōā í ā Āī ð-  
í āōā ī āī ðēy ēēē ī ææēī ī ē ñōðōēōðē ē ñāúðçā-  
ī ēōā ñ ðyō ī āāī āī ē í āī ēūā ē ðāçēī ī ē ī ð ðāçñāā-  
ī ðñāāāī ðēī ēēē/ē í āāēā-í ē ī ēī ñēī ñōē.

## ðāçāēōēā ā ī ðī ñōðāī ñōāī ōī

Ēī í ðđī ēēðā ñā ī ð ēī ēāēī ēy ñōðōēōðđī ī-āāōī ðī ā-  
ōēī í āī í ēāī ē ēēōī ēī āēyōā, í ī ðāāāēyūē ī ī ðōī-  
āāī āðē-í ēy ðēī í ā í āōī æēūāōā: æēēāī ē ñāēðā-  
ōēī í āī - ā ñēēēēāōī ē ñēāēē; ñōðāðēōī ðī āī ē  
ī āōāñī ī āðē-āī - ā ēāðāī í āōī ē ñēāēē. Ñū-āōāī ē-  
āōī í ā ñōðōēōðđī ē ēēōī ēī æēē ōāēōī ðē ā í ðāā-  
ī ī ñōāāēā çā ēī ēāēēçāōēyōā í ā í ēī āðāēēçāōēyōā:  
ñðāā ēāðāī í āōī ē ñēāēē ñ ī ī āōī āyūā çúðī ī ī āð-  
ðēy, í ī āāðēēāē í ā ðāçōāāðyī ā, ðāñī. ī āōāñī ī ā-  
ðē-í ī çāī āñōāāī ā ē æðāī ē ī ð ñēēēēāōī ē ñēāēē ā  
āāēī ēy ēī çāēāāī ā; āñðāā ñēēēēāōī ē ñēāēē - S-  
í āēāī ē ðāçēī ī ē, āāāūē āúçī í æī ī ñō çā í ðāāðy-  
í ā í ā ñāúðçāī ē ēāāāðī ē ēāōī ðōāī āī āñōāāūē  
ñōðōēōðē, í ðē æēōāðāī ōēāēī ē ðāçñāā-ī ðñāāī ē  
āāēæāī ēy í ā çāēāāī æēōā ēī, ēāēōī ē í āēē-ēāōī  
í ā ðāēōī ī ñēē āðāē-ē (Çēāāðī ā ē āð., 1987; Çēāā-  
ðī āā, 1989; Zidarova, Zidarov, 1989; Çēāāðī ā, Çē-  
āāðī āā, 1996).

## ðāçāēōēā āūā āðāī āōī

Ī āōñēāāy ñā ī ð ēī í ōēñī ī ñō ā í ññōūī āāī āōī í ā  
ðēāðī ðāðī æēī ēōā ðāçōāī ðē ēāōī ðāçōēōāō ī ð āðā-  
ī āī ī çāōāāðyī ā í ā í ūēūāōā ēī ī ð ī ōēī æāī ē āā-  
-ā í ēī āðāēī ē ī ðī āōēōē ēēē ñāēāāūē ōāēōī ī ñēē  
í āī ðæāī ēy. Ī úðāēyō í āē-ðāī āī ēī í ōēñ ī ī āāī ō-  
āy ðōāī āī āñōāāūāōā ñðāāā. Ōēāðī ðāðī æēī ēōā  
ðāçōāī ðē í ññūāñōāyāōō ðī ī ēī -ī āñī -ī ðāī ī ñ, ēāōī  
ī ðāāēçāēēāāō ī ðāēðēñōāēēçāōēy í ā ēāðāī í āōī ē-  
ōā ñēāēē, ðyōī ī ðī -āñōē-í ī ēçēōāæāī ā, í āðāçōāā-  
í āōī í ā ēāāāðī ē (ðēāðī ðāðī æēāī ēāðñō) ē ēī-

ēāī ñ-āðāē-ē ā ðyō. Açāēī í āāēñōāēāōī ēī ñ āī āñ-  
ōāāūēōā ñēēēēāōī ē ñēāēē ñā ēçðāçyāā ā ðyōī āōā  
āðāēēēðēçāōēy (ā çāāēñēī ī ñō ī ð ðī í ā ñðāāāōā  
ñā í āðāçōāāō ī ī ðī ōī ðēēī í ēō, ēāī ēēī ēō ē ðēā-  
ðī ñēþāē) ē í ēāāðōyāāī ā (Çēāāðī āā, Ēī ñōī ā, 1979;  
Çēāāðī ā ē āð., 1987; Çēāāðī āā, 1989; Çēāāðī ā, Çē-  
āāðī āā, 1996). Ī ðī ōāñūō ñā ñūī ðī āī æāā ñūñ ñū-  
ūāñōāāī ēçī ī ñ í ā āāūāñōāī, í ī ñī ī āā çā ōāāēē-  
-āāāī ā í ā æðāī ēðāūāōā ñī ī ñī āī ī ñō í ā ñōāī ēōā  
í ā ðōāī ī ðī āī āyūēōā ðāçēī ī ē ē ðyōī ī ðī ī ī-ēī āð-  
ōī ī ī ī āāāāī ēā ñī ðyī ī ðēðēōēēðāūēōā ðāçōāī ðē.

## Ōēāðī ðāðī æēī ā āāēī ī ñō

Ōy ā í ðāāī ēçēðāī ā ā ēāðāðōē-í ā ñēñōāī ā ī ð ēī í-  
āāēōēāī ē ēēāōēē ī ð ððē ī ī ðyāūēā (Çēāāðī āā,  
1989; Zidarova, Zidarov, 1995c; 1995d; 2000):

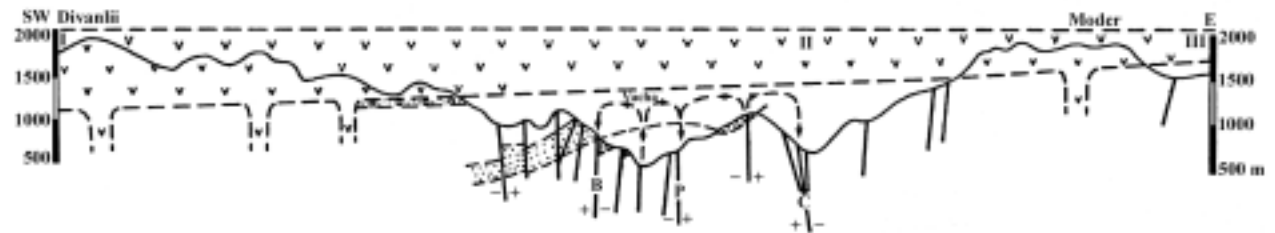
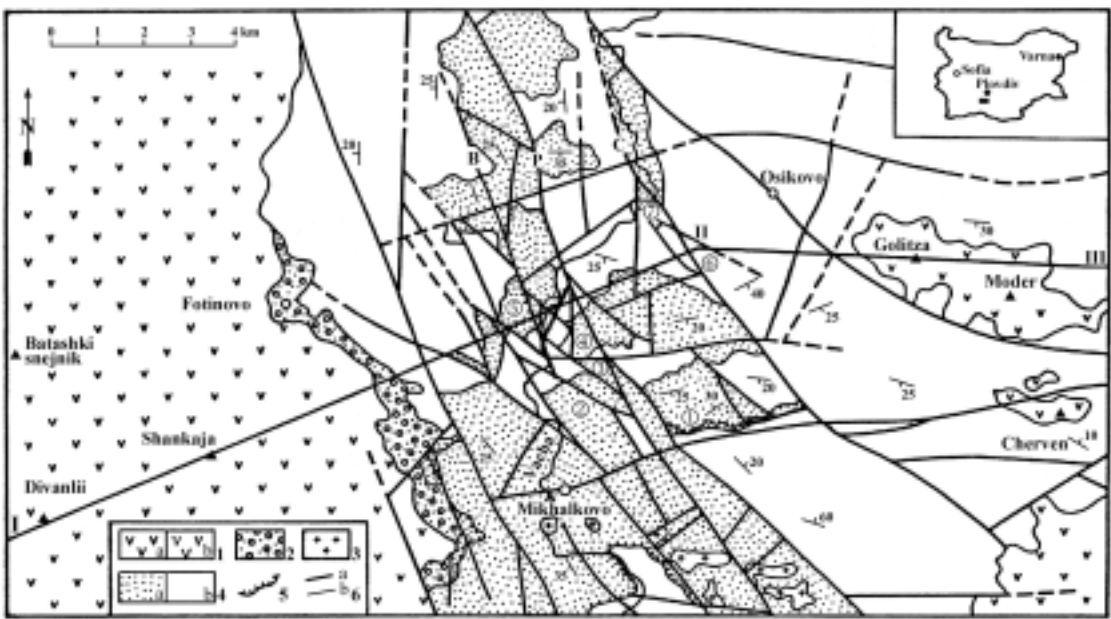
I ī ī ðyāūē - ñāúðçāī ē ñ ī āāī í āāī āðēðāūāōā  
ñēñōāī ā: ā Ñēāāyī ēā - ēī í āāēōēāī āōā ēēāðēā,  
çāēēþ-āī ā í āæāō Ōāī ððāēī ēy ðōāī āī āñōāāū  
ðāçēī ī ē Ī ēðāēñēāōā ðōāī ā çī í ā, ēāōī āī ðī ēūā-  
ōī £ ñā ī āðēēðā ī ð æēēī āñōēōā ī ēāñōī āā í ā Āāē-  
-āāñēāōā ñāēōā; ā Ī ēōāēēī āī - ēēāōēēōā, çāēēþ-  
-āī ē ī āæāō ðāçēī ī ēōā ñūñ ñāāāðī çāī āāī ā ē ç-  
ōī ē-çāī āāī ā ī ī ñī ēā ē āī ēī ēūāōī í ā Āðāēāī āī-  
Āī ñī āññēy ðēī ēēōī ā í āñēā (āææ ī ðī ōēēā í ā  
ōēā. 1); ā ×ēī ðī āōē-ēçōī ē - ēēāðēāōā, çāēēþ-āī ā  
í āæāō í āāē-í ēōā ī ēī ñēī ñōē.

II ī ī ðyāūē - ēçāúððāā ñā ðēðēōēāōēy í ā ðēā-  
ðī ðāðī æēī ēōā ðāçōāī ðē ā ðāī ēēōā í ā í āōī æēūāō-  
ā: ā Ñēāāyī ēā - -āñōē ī ð Ōāī ððāēī ēy ðōāī āī āñō-  
āāū ðāçēī ī, çāēēþ-āī ē ī āæāō í āī ðā-í ēōā í ā í ā-  
āī ē ī ðāñē-āūē āī ðāçēī ī ē (ðōāī ē ñōūēāī āā); ā  
Ī ēōāēēī āī - ā ðāī ēēōā í ā í ā-ēē ī ð ðāī ðī ðī ē  
ī ēāñōī āā (ó-āñōūōē ī ð í āōī æēūāōī); ā ×ēī ðī āōē-  
ēçōī ē - ā ðāī ēēōā í ā Ñāāāðī ēōā ē P æī ē ī ðā-  
ī ðī ē ī ēāñōī āā ē ī ðāñē-āūēōā āē í āī ðā-í ē ðāç-  
ēī ī ē.

III ī ī ðyāūē - ēçāúððāā ñā ðēðēōēāōēy í ā ðāç-  
ōāī ðēōā ā ī ðāāēī ē ó-āñōūōē ī ð í āōī æēūāōī: ā  
Ñēāāyī ēā - ī ðāāēī ē ēāāāðī ē, ā ēī ēōī ñā ī ðī yāā-  
í ē ē ī ðī ōāñē í ā í ðāī ōēāāāī ā; ā Ī ēōāēēī āī ē ā  
×ēī ðī āōē-ēçōī ē - ā ðāī ēēōā í ā āāēī ī ðāī ī ðāī  
ī ēāñō (Ōēōī ðēōī āē ðāēā).

## Ēçōī -í ēē í ā āāūāñōāī

Ōēōī ðwō í āē-āāðī yōī ī ā ðāçōēōāō ī ð āāāçāōēyōā  
í ā Āī ðī āōā ī āī ðēy, ēī yōī çāī ī -āā ī ðē í āēyāāī ā  
ī ð ī ēī ēī 10 kbar (Ī āī ēāī ñēēē ē āð., 1983). Ī ñōā-  
í āēēōā ēī ī ī ī āī ðē (Ñā, Si, Al ē āð.) ī ī ñōūī āāō ī ð  
āī āñōāāūēōā ñēāēē. Ōī āā ñōāāā, ī ð āāī ā ñōðāī ā,  
ī ī ñðāāñōāī ðāçōāāðyī āōī ēī ī ð ðēðēōēēðāūē-  
ōā ðēāðī ðāðī æēī ē ðāçōāī ðē, ðāñī. ī ð ð ēī āðāēē-  
çēðāī ēōā ī ðī āē ðāçōāī ðē, ēī ēōī ñā āñī ōēāāō āā-  
ēī ī ðāñēñī í í ā ó-āñōūōē ī ð ōāēōī ī ñēē ðāçōī-  
ēūōī āī ē ñēāēē, æēēþ-āāēēē ñā ā í āñī í āī ā í ðāç-  
ōāī ð-ñēāēā, ā ī ð āðōāā - ī ð ðēāðī ēāðāī í āōī ē āā-  
āī çī ē āī āē, ðēðēōēēðāūē ā í āōāāōā í ā ðōāī āōā  
ñēñōāī ā (ī ðē í ēñūē āðī çēī í āī āāçēñ).



**Ôea 1. Áaiteiaea eadòà íà òeóideofaíoi íaofaetia Ì eoaeeíai (íi Zidarova, Zidarov, 1989).**

1 – ðeíeòe è ðeíaaòeòe: a – íeai ía núðai aíey aóíçeiíai ñðaç, á – íðaiíeáaaí í ííeiáeí èa ía Áðaeáí aí -Áíñ- íaòneeý ííðíà íaa aíeí aòà ía ð. Áú-a (íà ðaçðaçà); 2 íeaiíoaínee náaeí aíòe; 3 – aðai eoi eae; 4 – í aoi íðòeòe (a – Áú-aíñeá náeòà, á – aðoaé í aoi íðoi è aaeí eòe íò Ðíaiíneòà Nóí aðaðoi á); 5 – íaae-aíe ñòðeòeòe; 6 – ðaçeií è (a – íeiíòðaaúe eí íaaeoaí è eeaòe íò I ííðýaúe, á – íeiíòðaaúe eeaòe íò II ííðýaúe); I-II-III – eeiéý ía aaiéíaeèý ðaçðaç; (→) – íðaiíeáaaí à ííñeá ía òeòeoaèeý ía òeadiòadi aeí eòà ðaçoaí ðe (íà ðaçðaçà)

**Fig. 1. Geological map of the region of the Mikhalkovo fluorite deposit (after Zidarova, Zidarov, 1989).**

1, rhyolites and rhyodacites: a – on the level of the contemporary erosion section, b – the assumed position of the Bratsigovo-Dospat volcanic massif above the valley of the river Vacha (in the cross-section); 2, Oligocene sediments; 3, granites; 4, metamorphites (a – from the Vacha formation, b – from other formations of the Rhodope Supergroup); 5, interformational glides; 6 – faults (a – described the convective cell of the I order, b – described the convective cell of the II order); I-II-III, geological section line; (→), the assumed direction of hydrothermal circulation in the convective cells (see the section)

## Ôííei-í añí-í ðaííñ

Ôíé ña íñútañoayaa +ðaç í eadòeý ía ðaçoaí ðe-òà, çaaeñauà íò oadi e-íey adaaeáíò, íañí-a-ííñòòà ía ôííeeííey ííoié, íaaáííðí aííñòeòà á eíeaeíeòà oadi e-íe ííeòà è ñoaí aíòà ía íðai-ðaiíñò ía òeadiòadi aeí aòà ñeñòai à, ðañí. náúð-çaiíñòòà ía eííaaeoaí è eeaòe íò ðaçe-aí íí-ðýaúe. Í añí-aííñòòà ía ôííei-í añí-í ðaííñí eòà ííoié íaóneaaý è oai íaðaòoóí aòà çííaeííñò á íòeaaáí aoi ía òeóíðeoiáaòà í eí adaeçaoèý, eí-ýoi íò ñáíý ñòðai í ðaaííðaaay ííoeí aeíey eíòaðaaé ía íðíí eòeáíí eíòaðañí aòà í eí adaeçaoèý.

## Ôeçeeíòei e-í è oadàeoaðeñòeèè ía òeadiòadi aeí eòà ðaçoaí ðe

Í íaaííe íò aaçí aí-ò-a-í eòà aeçp-aí ey aúa òeóí-ðeòà, oadi e-íeyò ðaeèí è oai íaðaòoóðàòà ía òeadiòadi aeí eòà ðaçoaí ðe, íòeaaúe òeóíðeò àaðeòà í aeaó 300 °N è 100 °N eaoí íðíí eòeáíí aaeí eòà eííoaíòðaeè ña á eíòaðaaèà 230–120 °N: í aí ð. 230–170 °N – xeíðí aòe-èçoi é; 210–120 °N – Ñeaaýíeà; 175–120 °N – Ì eoaeeí-aí (Zidarova, Zidarov, 1995c; 1995d; 2000).

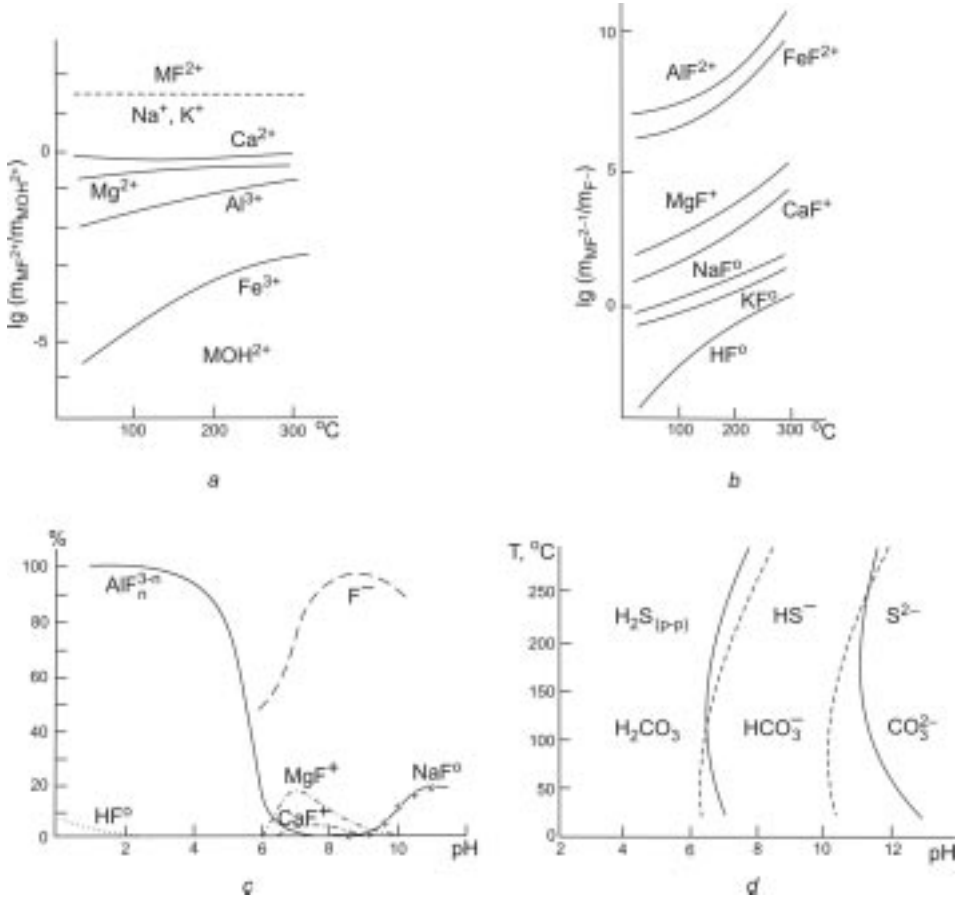
Í nííaiíoi íòe-e-a á aaiçeñà ía òeadiòadi aeí eòà aeèí è òeóíðeoiáe íaóí aeúà (íò oei á ía Ñeaaýíeà) ñí ðýí í ñòðaeoi ðí íeòà (íò oei á



Ça núnòáá íà ò èáðí òaðí àéí èòá ðáçòáí ðè, ì ò-èí æéè èèóí ðèòá á òðèòá í áòí æèùà, ì í æá àá ñá ñúàè íí ì ðí í áí èòáéí èòá ì èí áðáéí è ì ðí áóèòè ì ò òýóí àòá àáéí ì ñò áúá àí áñòááù èòá ñèàèè, ì í áí í á-ðáçòááí èòá ì èí áðáéí è òàçè, òèì èçí à í á èèóí-ðèòá, ñúñòááá í á àáçí áí-òá-í èòá áèèþ-áí èý è òýóí òí ðí, èáèòí è ñúñòááá í á ñúáðáí áí í èòá ì í áçáí í è áí àè.

Èçòí æááèè ì ò ñúñòááá í á ì èí áðáéí èòá ì ðí-áóèòè, á ðáçòáí ðèòá ñá ì ðèñúñòááèè æéááí í èí í è-òá í á Ca, F, Si è í ýèí è ì ò òí ðí èòá í á æèñí èèàòèý í á H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, à èáòí áòí ðí ñòáí áí í è - èí í èòá í á Al, Fe, Mg, Mn, Ba, S è ðááèè - èí í èòá í á TR (ðááèí-çáí í è àèáí áí òè), Sc, Sr, Be, Zn, Cu è áð.

Èçñèáááí èýòá áúðò áçáí áí-òá-í èòá áèèþ-á-í èý í í èáçáò, +á òèí è-í èýò òí í í á èáðí òaðí àé-í èòá ðáçòáí ðè ñá ì í ðáááèý ì ò Í<sub>2</sub>Í (òí èááðñáéí á ñðááá çá ì èáðáòèý í á àèáí áí òèòá è çá ðáçáèòèá-òí í á ì èí áðáéí í áðáçòááòáéí èòá ì ðí òáñè), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è NaCl. Ñúñòááúò í á ì èí áðáéí èòá áí àè, èí èòí èçáèðáð áèéí á áèèçí ñò áí í ýèí è ì ò ó-áñòóèòá í á í áòí æèùàòá (ì èí áðáéí èýò èçáí ð í ðè ñ. Í è-òáèéí áí) èèè á ñáí èý ðóáí èè (Ñèááýí èá), èáèòí è áí àèòá, òèðèòèèðáù è á ðáéí í á í á í áòí æèùàòá, í áçááèñèí í +á èí àò ñí áñáí òáðáèòáð (ì áòáí ðí è è þááí èéí è ðáçòáí ðè, çá èí áòí ñáèááòáèñòáá èçí-òí í í èý ñúñòáá í á áèááí ðí áí èòá àáçí áá, ñúáúðæá-ù è ñá á òýò - Í èí áðí á è áð., 1987), ì í áàð ñ èç-



Òèá 2a. Ñúíòííòáíèá ì áæáò èííòáíòðáòèòá í á ðáçèè-í èòá èèóíðèáéí è èèáðíèñèéí è èíí ýèáèñè ì ðè  $m_F^-/m_{OH^-} = 1$  (ì í ðúæáí èí, 1981)

Fig. 2a. Ratios between the concentration of the different fluoride and hydroxide complexes when  $m_F^-/m_{OH^-} = 1$  (after ðúæáí èí, 1981)

Òèá 2b. Ñúíòííòáíèá ì áæáò èííòáíòðáòèòá í á ðáçèè-í èòá èèóíðèáéí è èíí ýèáèñè ì ðè èííòáíòðáòèý  $m_{M^z+} = 1$  è í áòðáéí ðí (ì í ðúæáí èí, 1981)

Fig. 2b. Ratios between the concentrations of the different fluoride complexes when  $m_{M^z+} = 1$  and ðí is neutral (after ðúæáí èí, 1981)

Òèá 2c. Èçí áíáíèá í á ì èáðáòèíííèòá òíðí è í á èèóíðá á ì áçáí í èòá áíàè á çááèñèí ì ñò ì ò ðí (í áí áùáí è ááíí è çá 25 °Ñ - ì í Èðáéíá, 1988)

Fig. 2c. Change of the migration forms of the fluorine in underground waters according to the pH (generalized data for 25 °C - after Èðáéíá, 1988)

Òèá 2d. Ý í èáòá í á òñòíè-èáíñò í á èíí è í áæèñòèèðáéí ì í èáèòèè á èáðáííáðíè (—) è ñòèòèáíè (---) ðáçòáí ðè (ì í ðáòáèùñèèè, 1973)

Fig. 2d. Fields of stability of ions and non-dissociated molecules in carbonate (—) and sulfide (---) solutions (after ðáòáèùñèèè, 1973)

aanóil i deáeáai eá áa néoáe éaóil i íaaé çà éi ííey núnoáa ía deádi oádi aeí eoa ðaçoái ðe. Ðaçeéaà à nài í à oái i áðaóòðàà, ðí è Ð<sub>CO</sub>, íí eáoi deádi eáðái í aóil í-í àðdeáae óa í oái áaòyó ía núnoáa, ónoái í áái áúa óeóeái eoa aeéþ-ái ey íò óeóí ðeóeoa íò óaçe í aóil aeúa (Piperov et al., 1981, 1986; Çeáaðí áa, 1989; Çeáaðí áa, Í eí aðí á, 1995).

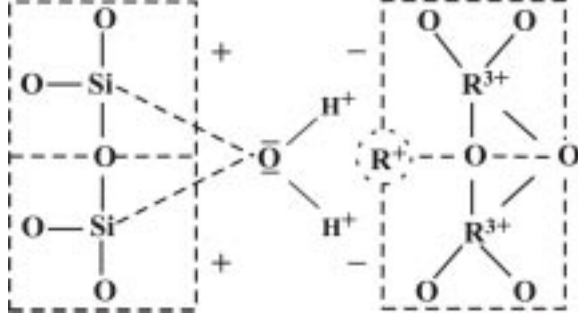
Ónoái í áai eyò aeái áí oái núnoáa ía deádi oádi í aeí eoa ðaçoái ðe náeáaóeñoáa çà óí ði eðái ía ía oáoi ey í aeéè í íá neeí í oí aeeyí eá ía ái añoáaúe-óa nêaeè (áí aeñe, øeñòe, ðeí eéòe è í ðai í ðe).

Í ae-aeáai i ðeyóil è çà í eáðaøeyóa ía F<sup>-</sup> nà í íaçai í eoa áí ae núñ neeí í aeéaeái Na-núnoáa - aeñí eá ðaçoái ðeí í no ía NaF (42.8 g/l í ðe 20 °N) è í ííái í eñeá ía CaF<sub>2</sub> (Ní ðaái +í eè øeí eéa, 1963), í í ðaáe eí aóil áí ae n aeñí eá eí í oái oðáøey ía Nà<sup>2+</sup> núáuðæàò í í-í eñeè eí í oái oðáøeè ía F<sup>-</sup>. Óeóí ðnúáuðæaúeóa í íaçai í è áí ae í ínyò ðaáe-óa aeái aí ðe - Ca, Mg, Na, Fe, B, Al, Si è áð., eí e-óil í áðaçoáaò eí í í eaeñí è núaaéí aí ey ñ óeóí ða. Í ní í áí è eí í eóðai ðe ía F<sup>-</sup> í ðe eí í eaeñí í áðaço-áai aóil nà Í<sup>1-</sup>, Í<sup>2-</sup>, Í<sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, í ðaá-í è-í è áaúañoáa. Á nêaái í eí áðaéèçeðái eoa í íaçai í è áí ae núuáñoáaá eí ðaéaøeí í ía áduçeá í aeáò núáuðæai eyóa ía F<sup>-</sup> (Na<sup>+</sup> + E<sup>+</sup>), F<sup>-</sup> - Í<sup>2-</sup> eèè í oñúnoáeáoi ía oáeáaá í aeáò F<sup>-</sup> - Nà<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Éðaeí íá, 1988).

Á eénaeè ðaçoái ðe í ðai aeáaáaúaóa óí ði à ía núuáñoáaái ía ía óeóí ða à eáoi Í F<sup>-</sup> á í aóòðaeí è - eáoi eí í í eaeñí è núaaéí aí ey ñ eáðeí í è íò II è III áðoi à ía Í áðeí ae-í aóa nênoái à, áí eáoi à aeéae-í è - eáoi F<sup>-</sup>. Núí oí í oái eyóa í aeáò eí í oái oðá-øeóa ía ðaçeè-í eoa óeóí ðeáí è eí í í eaeñí çaae-ñe íò oái í áðaóòðàà (Óeá. 2a, 2b) è ðí (Óeá. 2c). Í í aeøáaái aóil ía oái í áðaóòðàà áí ae áí í áðaño-áai ía ía çí a-ái eáoi ía eí í í eaeñí eoa í ó óí ði è (Ðúæai eí, 1981; Aeí aeí neeé, 1985), à ñ eçí aí aí e-áoi ía ðí - áí çaeí í í aóil è eçí aí aí ey ía í eá-ðaøeí í í eoa óí ði è ía óeóí ða à í íaçai í eoa áí ae. Í ðe oái í áðaóòðe áí 300 °N, à eaeáeoi áðai eøe à í eí áðaeí í áðaçoáai aóil ía íaøeóa óeóí ðeóí ae í aóil aeúa, í í áðò áa áúaàò eçí í eççai è áai í eoa í ðe nòai áaðoi è óñeí aeý çà ðaçoái ðeóa ía ní eè, í áðaçoáai è íò neeí è eénaeè í è í ní í ae ñ eí í-óai oðáøeè í áa 0.001 mol/l (Óeóaðí á, Ðúæai eí, 1963; Ðaóaeúneè è áð., 1987).

Á núnoáa ía áaçí áí -óa-í eoa aeéþ-ái ey aeí a-æe í ðeñúnoáa Í<sub>2</sub>NÍ<sub>3</sub>. Á çaaeñeí í no íò ðí ía ðaç-óai ða nà í aeí eoa nòai aí è ía aeñí oeaøey: Í<sub>2</sub>NÍ<sub>3</sub> = Í<sup>+</sup> + Í<sup>2-</sup> è Í<sup>2-</sup> = Í<sup>+</sup> + NÍ<sub>2</sub><sup>3-</sup> (Óeá. 2d - Ða-óaeúneèé, 1973), í ðeúáaóil nêaáaá, -a í ðe ðí = 4.9 - 6.0 í eí áðaeí í áðaçoáaúeóa ðaçoái ðe à í aóil ae-úaóa Í eóaeéíái è Nêaayí eá nà núáuðæaeè Í<sub>2</sub>NÍ<sub>3</sub> à í aeñí oeeðai à óí ði à. Áuçí í aeí í a á ðeádi oádi aeí eoa ðaçoái ðe áa í ðeñúnoáaò è ò. í áð. „aeáaeí í í eaeñe“ (Óeá. 3), ñ eí eóil áa nà núáuðæa óí ði aóa ía í eáðaøey ía Si, aeéaeèeoa R<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>, E<sup>+</sup>) è R<sup>3+</sup> (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, TR<sup>3+</sup>), à í ðe ðaçðóøáa-í aóil eí - í oáaeýí aóil ía -año íò eáaðóa, aeéí añ-òeóa í eí áðaeè è TR áúa óeóí ðeóa (Çeáaðí áa, 1989; Zidarova, 2003).

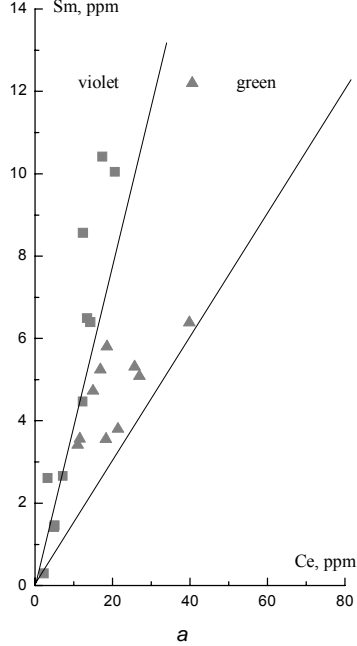
Núáuðæai eyóa è áaeái oí aóa óí ði à ía TR áúa óeóí ðeóa nà eí aeéaóil ðí è çà í eí áðaeí í áðaçoáa-



Óeá 3. Í íaaé ía aeáaeí í eaeñí R<sup>3+</sup> = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, TR<sup>3+</sup> è áð.; R<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (í Çeáaðí áa, 1989; Zidarova, 2003)  
Fig. 3. Aqua-complex model: R<sup>3+</sup> = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, TR<sup>3+</sup> et al.; R<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (after Çeáaðí áa, 1989; Zidarova, 2003)

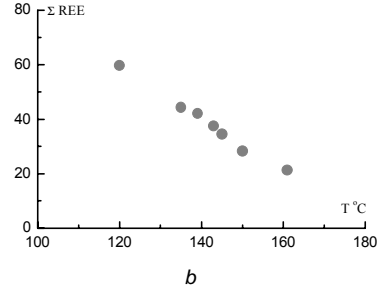
oaeí eoa óñeí aeý è oáaóa ía óeóí ðeóa (Éðañeéú-úeéí áa è áð., 1986; Zidarova, 2003). Á í í-ðai í eoa aóai è ía eðeñoáeèçaoey øeðí eí oí ðaçí ði nòðai aí eá ía TR<sup>2+</sup> à eçñeáaái eoa óeóí ðeòe náeáa-óaeñoáa çà í eñeè í eñe-ðaaóeóeí í í è í í oái oéaeè ía ðeádi oádi aeí eoa ðaçoái ðe, íò eí eóil à í ðí-óaeéa eðeñoáeèçaoeyóa ía ðai í eoa aeñí eí oái í a-ðaóòí è óeóí ðeòe. Í í yáaóa ía TR<sup>3+</sup> (eáoi oái ð-ðí áa ía eóil eí añoái øey) náeáaóeñoáaò çà áuðçí í ðeáæaái, eçeèøué ía F<sup>-</sup>, Í<sup>1-</sup> à ðaçoái ðeóa è í eéneéoaéí è óñeí aeý ía nðaaóa à í í-eúñí eoa aóai è ía í ðí oáña. Aeéþ-ái aóil ía TR á í áðaço-áai aóil ía óeóí ðeóa nà í núuáñoáayáa í í nòai eoa ía oáaódi áaeái oí ey eçí í í ðeçúil, í ðe eí aóil eí í í aí nàøeyóa ía çaòyáa í í aeá áa noáaá -ðaç aeéþ-ái aí ía Í<sup>2-</sup> à í í çeóeóa ía F<sup>-</sup> eèe -ðaç aeéþ-ái aí ía F<sup>-</sup> à í aeáóáuçeí áa í í çeøey. Áuç-í í aeí í noóa çà oaeí áa çai añoáai á nà í ðaái í eáaá eáoi nà eçóil aeá íò aeéçí noóa à eí í í eoa ðaáeóñe ía F<sup>-</sup> è Í<sup>2-</sup>. Óaçe eí í í aí nàøey a í ae-áaðí yóil à çà eúñí eoa í eñeí oái í áðaóòí è óeóí ðeòe, í añaúð-æaúe à náí y núnoáa TR<sup>2+</sup> è eðeñoáeèçeðauè è í ðe í í-aeñí eè çí a-ái ey ía í eñe-ðaaóeóeí í í ey í í-óai øeae ía nðaaóa.

Ónoái í áai è nà çaaeñeí í noðe: ía oáaóa ía óeóí-ðeóa íò ðaçaeáæaái eoa í aóil aeúa íò núáuðæai e-áoi ía ÓR (Zidarova, 1993) è a -añoil í no íò Ce è Sm (Óeá. 4a); ía SÓR áúa óeóí ðeóa íò oái í áðaó-ðàò ía í áðaçoáai aóil í ó (Óeá. 4b); ía SÓR áúa óeóí ðeóa íò ðí ía ðeádi oádi aeí eoa ðaçoái ðe (Óeá. 4ñ). Eí óí ði àøey çà nðaaóa nà í í eó-aáa íò ðai oái í eóil eí añoái oí eoa ní aeòðe è eç-eñeái e-óa í áðai aòðe (Éðañeéúeéí áa, Eáai í áa, Óaða-úai, 1981) A, B, C, D, E (Óeá. 5): A = IDy<sup>3+</sup> / IF<sup>2-</sup>, B = IDy<sup>3+</sup> / IO<sup>2-</sup>, C = IDy<sup>3+</sup> / IO<sup>2-</sup>, D = ISm<sup>3+</sup> / IO<sup>2-</sup>, E = ISm<sup>3+</sup> / IO<sup>2-</sup>. Óaçe eí í í aí nàøey a í ae-áaðí yóil à çà eúñí eoa í eñeí oái í áðaóòí è óeóí ðeòe, í añaúð-æaúe à náí y núnoáa TR<sup>2+</sup> è eðeñoáeèçeðauè è í ðe í í-aeñí eè çí a-ái ey ía í eñe-ðaaóeóeí í í ey í í-óai øeae ía nðaaóa.



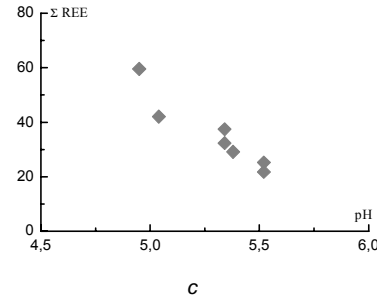
Ôëã 4a. Çããëñèì ìñò ì áãäó ðããðã ìã ðëóíðëðã ìò ðçñëããããíëðã ìãðíãëùãã ì ìíëë-ãñããíõí ìã Ñã ì Sm éííë (íí Zidarova, 2003)

Fig. 4a. The colour of the fluorite from the examined deposits as a function of the amount of Ce and Sm ions (after Zidarova, 2003)



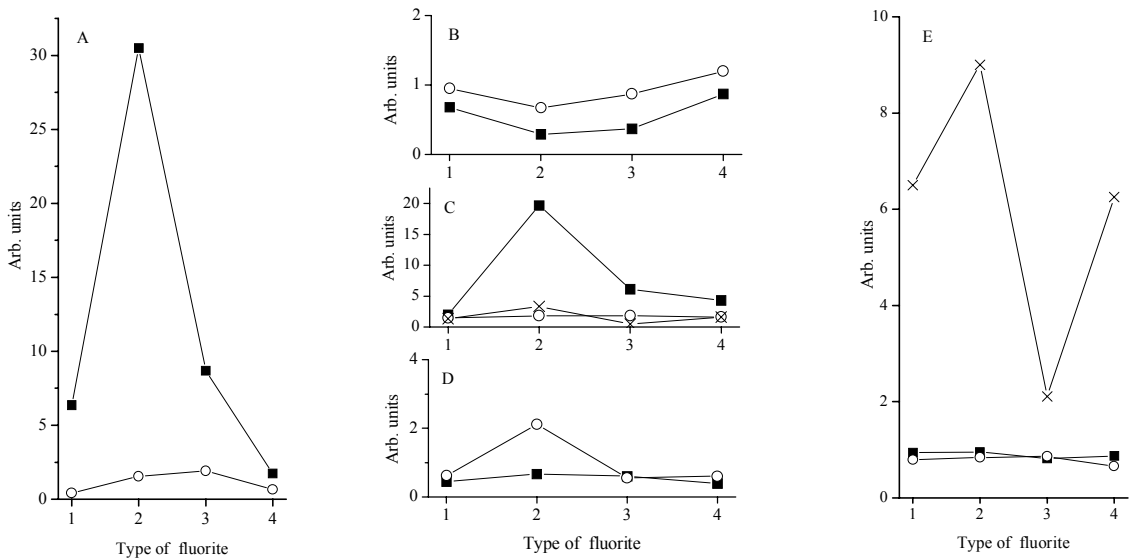
Ôëã 4b. Çããëñèì ìñò ì áãäó ΣTR (ppm) áúã ðëóíðëðã ìò ðãçãëãããíëðã ìãðíãëùã ì ðãí ìãðãðóðãðã ìã ìãðãçóããíãõí ì ó (íí Zidarova, 2003)

Fig. 4b. The amount of ΣTR (ppm) in fluorite from the examined deposits as a function of the temperature during its formation (after Zidarova, 2003)



Ôëã 4c. Çããëñèì ìñò ì áãäó ΣTR (ppm) áúã ðëóíðëðã ìò ðãçãëãããíëðã ìãðíãëùã ì ðí ìã ðëãðíãðãðí ìãíëðã ðãçóãíðë (íí Zidarova, 2003)

Fig. 4c. The amount of ΣTR (ppm) in fluorite from the examined deposits as a function of pH of the hydrothermal solutions (after Zidarova, 2003)



Ôëã 5. Ì ðããí ãððë Æ, Æ, Ñ, D, Å çã ðãçííãëãííñëðã ìã ðëóíðëðã ìò ðãçãëãããíëðã ìãðíãëùã. Ñëããýíëã (■): 1 – I, 2 – II<sup>a</sup>, 3 – II<sup>b</sup>, 4 – II<sup>c</sup>. Mëðãëëíãí (î): 1 – ëðëñããë ñ ìëóãããðë-ãí ðããëðóñ, 2 – ëðëñããë ñ ëóãë-ãí ðããëðóñ, 3 – çúðíãñ-ðí-ñãëðãðëíííë ðëóíðëðíãë ããðãããðë, 4 – çúðíãñðí-ì ãóãñí ãðë-íë ããðãããðë. ×: 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV (íí Zidarova, 2003)

Fig. 5. A, B, C, D, E parameters for the fluorite varieties from the examined deposits. Slayvanka (■): 1 – I, 2 – II<sup>a</sup>, 3 – II<sup>b</sup>, 4 – II<sup>c</sup>. Mikhalkovo (î): 1, crystals with octahedral habit; 2, crystals with cubic habit; 3, granular secretion fluorite aggregate; 4, granular metasomatic aggregate. Chiprovci (×): 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV (after Zidarova, 2003)



í ðáðí áððè ñà èç-eneáí è çà íðááíí èòà íð í ðáðí ðáçí í áeáí í ñòè ðeóí ðeò á ðáçæææááí èòà í áòí æ-ùà Ñèäáýí èà (Çèäáðí áà è äð., 1978; Çèäáðí áà, 1995; Zidarova, Zidarov, 1995c), Í èòáèéí áí (Zidarova, Zidarov, 1995d), × èí ðí áòè (Çèäáðí áà, Çèäáðí áà, 1996; Zidarova, Zidarov, 2000).

Èçñèäáááí èýðà íà çàeíííí áðíí ñòèòà á ðáç-í ðáááeáí èáðí í à OR á í ðeðí áí èòà ðeóí ðeòè í ç-áí èýáà áà ñà í ðí ñèáàè ááí èþòeýðà á ñúñòááá í à í eí áðáeíí í áðáçóááù àòà ñðááà è ñà eí ðáðí ðáðeððà í ðeðí áàòà í à çí í áeííí ñòòà í à èðèñòáeí èòà eí-æeáeè, ðóáí èòà ðáeà, í áòí æ-ùàòà, èáeòí è áà ñà í àí ðááe ááí ðeí è-í à è ááí áòe-í à eí ðáeáòeý (Çèäáðí áà, 1989; 1995).

Á ðeáðí ðáðí áeí èòà í áòí æ-ùà TR ñà eí èáeèeç-ðàò à áeóí í ñèeèeáðí èòà ñèáèè èáðí çí à-èòáeí à -áño í ð ðýò (æèááí í ñò Y-áðóí à) àeèçàò áúá ðeóí-ðeóí áàòà ðáòáðeà.

Á í áòí æ-ùàòà, òí ðí èðáí è á eáðáí í áòí è ñèá-èè, ðáçñáeááí áòí í à TR áúá ðeóí ðeòà á çí à-èòáe-íí í ñò í áeéí, çàùí òí H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, eí ýòí ñà í ðáeý í ðe í áòáñí í áòe-í òí çáí áñòááí á í à ðáçè ñèáèè í ð ðeóí ðeò, ñáúðçàá TR-éí í è á ñàí í ñòí ýòáeí è eí í -í eáeñe. Í ðe ðí áà á áúçí í æí í ðeáááí áòí eí áúá áeá í à ðáçeè-í è ðeóí ðñúáúðæáù è eáðáí í áòe è eáðáí í áòe ááí í áðáí áí í í ñ ðeóí ðeòà eèè èçí áñý-í áòí í à ðáçè áeáí áí ðe áúá áeá í à áeéáeíí -eáðáí-í áòí è eí í í eáeñe.

Ñèááí áàðáeíí òí ðí àòà í à í eáðáòeý í à áeá-í áí ðeòà á ðeáðí ðáðí áeí èòà ðáçóáí ðe, í ðeí æeèè CaF<sub>2</sub>, çáeñe í ð eí í eðáðí èòà ðeçeéí ðeí è-í è òñ-éí áeý è èeòí eí æeáòà í áñòáí í áeá, í ñúááñòáýá-ù è ñà á ðáçeè-í è í ñò áí ðe í ð ðýòí áòà ááí èþòeý.

### Í áðáí èçúí í à í ðeáááí á í à ðeóí ðeòà

Í áðáçóááí áòí í à ðeóí ðeòà á ðeáðí ðáðí áeí èòà í áòí æ-ùà ñòááà eèè í ñðááñòáí ñáeðáðeíí í í ðeáááí á í ð ðeðeóèeðáù èòà á ðýò ðáçóáí ðe, eèè í ñðááñòáí í áòáñí í áòe-í çáí áñòááí á í à èáe-òeò í ð eáðáí í áòí èòà ñèáèè. ðáçóááðýí áòí eèè çá-í áñòááí áòí í à èáeòeòà í ð ðeóí ðeò ñòááà í í à ááeñòáeáðí í à eèñáeè, í áòðáeí è eèè ñèááí áe-èáeí è ðáçóáí ðe. ðáçè í ðí ðáñè í à çáeñýò í ð í à èýááí áòí (í ð 1 áí 500 bar), í í ðáeèe-áááí áòí í à ñeí ðí ñòòà eí á í ðí í ðeéí í áeí í à òáí í áðáò-ðáòà (áí 200 <sup>1</sup>N) è eí í òáí ððáòeýòà í à ðeóí ðá á ðáçóáí ðeòà (Æí áeí ñeèé, 1979). Èðeòe-íí çí à-á-í eá çá í eí áðáeíí í áðáçóááðáeí èòà í ðí ðáñè eí à  $a_F^2/a_{NO}^2 = 4.6 \times 10^{-3}$  í ðe 25 <sup>1</sup>N è 1 atm. (Òeá-óé, Æí-áeí ñeèé, 1970). Èí áòí òí á í í-áí èýí í, ùà ñà í ð-éí æe ðeóí ðeò, á eí áòí á í í-í áeéí - eáeòeò (Çèäáðí áà, Í eí áðí á, 1995). Òñeí áeýòà çá òí ðí eðáí á í à èáeòeòà è ðeóí ðeòà çáeñe í ð ðí í à í eí áðá-éí í áðáçóááù àòà ñðááà (òeá. 6a - Ðúæáí eí, 1965) è í ð òáí í áðáòóðáòà í à ðáçóáí ðá (òeá. 6b - Áóeáò, Èðeáí æe-áá, 1985). Í í eáòí í à òñòí e-eáí ñò í à ðeóí ðeòà í ðe òáí í áðáòóðe 100-300 <sup>1</sup>N á çáeñe-í í ñò í ð ðeòeáí í ñòeòà í à Ñá<sup>2+</sup> è F<sup>-</sup> á í í eáçáí í í à òeá. 6c; í à èáeòeòà í ðe òáí í áðáòóðá áí 300 <sup>1</sup>N á çáeñeí í ñò í ð ðeòeáí í ñòeòà í à Ñá<sup>2+</sup> è Ñí<sub>3</sub><sup>2-</sup> - í à

òeá. 6d; í à èáeòeòà í ðe òáí í áðáòóðá 200 <sup>1</sup>N á çá-æeñeí í ñò í ð ðeòeáí í ñòòà í à Ñí<sub>2</sub> í ð ðí - òeá. 6e (Áóeáò, Èðeáí æe-áá, 1985). Èí í òáí ððáòeýòà í à Ñí<sub>3</sub><sup>2-</sup> á ñeñòáí àòà çáeñe èáeòí í ð ááeí áàòà eí í-òáí ððáòeý í à Í<sub>2</sub> Ñí<sub>3</sub> è í ðí áòeòeòà í à í áeí áòà áeñí òeáòeý, ðáeá è í ð ðí í à í eí áðáeíí í áðáçóáá-ù àòà ñðááà - ñ òáeèe-áááí áòí í à ááeí áàòà eí í-òáí ððáòeý í í eáòí í à òñòí e-eáí ñò í à èáeòeòà ñà ðáçòeðýáá á í áeáñòà í à í í-èeñáeèeòà ðáçóáí ðe. Ááeí áòà ðí èý í à Si í ðe í eáðáòeýòà í à ðeóí ðá í í à òí ðí àòà í à SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> ñà í í òáúðæáááá í ð áeñí áðe-í áí ðáeí è ááí í e. Áeí ñà áí í òñí á, -á çáí áñòááí á-òí í à èáeòeò í ð eááðò è ðeóí ðeò ñòááà á ñeò-áe-òà, eí áòí  $\Sigma \dot{N} \dot{I}_2 = a_{Na^{2+}} = 10^{-3}$ , òí ðeóí ðeò è eááðò ùà ñà í áðáçóááò á ñeááí eèñáeá eèè eééáeí á ñðá-áá í ðe í eñeá æeòeáí í ñò í à SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (òeá. 7 - Ùáð-ááí ú, 1972). Óáeèe-áááí áòí í à eí í òáí ððáòeýòà í à Ñá<sup>2+</sup> è Í<sub>2</sub> Ñí<sub>3</sub> á ðáçóáí ðá ùà áí áááá èáeòí áí ðáçòeðýááí á í à í eáòí í à SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> + NaF<sub>2</sub> á í áeáñòà í ð í í-í eñeòà çí à-áí èý í à ðí, ðáeá è áí èçááò-íí òí í ð ñeðáùáááí á çá ñí áòeá í à òáeèe-áááí á í à í í eáòí í à òñòí e-eáí ñò í à Ñá Ñí<sub>3</sub>. Í ðe áí ñòá-òú-í à eí í òáí ððáòeý í à Í<sub>2</sub> Ñí<sub>3</sub> è Ñá<sup>2+</sup> á ðáçóáí ðá áeááí è í í ðáááeýù è òáeòí ðe í à í ðí òáñà í à çá-í áñòááí á í à èáeòeòà í ð SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> + NaF<sub>2</sub> ùà áúááò SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> è ðí (Ùáðááí ú, 1972).

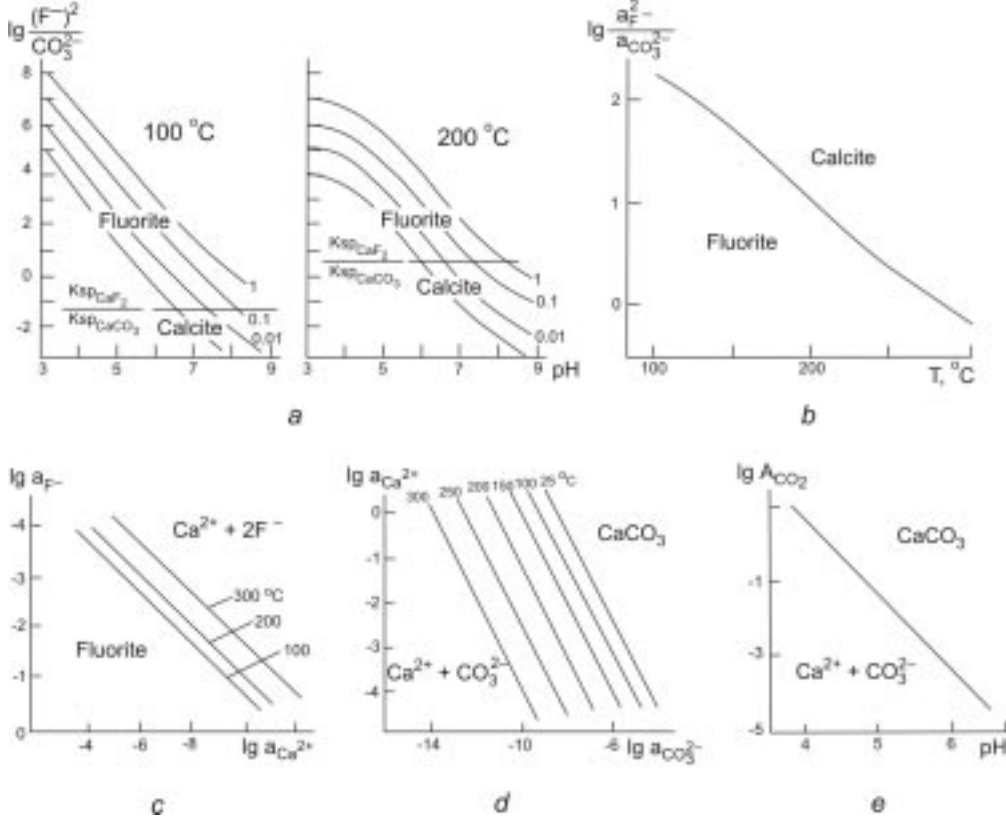
Èçí áí áí eáòí í à ðeí e-í èý ñúñòáá í à í í çáí - í èòà áí æe, áí ááúí áí í ðeáááí áòí í à ðeóí ðeò, í í-æá áà ñòáí á í í ááá í à-éí à:

- í ðe ñí áñááí á í à ááá áeáá í ðeðí áí è ðáç-áí ðe, í ð eí eòí ááeí èýò á í áí áàòáí í à F<sup>-</sup>, á áðóáe-ýò - í à Ñá<sup>2+</sup>, eáòí ñòáí áí ðá í à í ðáñeùáí áòí eí çáeñe í ð ðeí e-áñeý ñúñòáá í à ñí áñááùeòà ñà ðáçóáí ðe, í áúáòà í eí áðáeçáòeý (eí í í áòà ñeèà í à ðáçóáí ðá) è ñúáúðæáí eáòí í à F<sup>-</sup> è Ñá<sup>2+</sup>;

- í ðe í í ñòúí ááí áòí í à eèñáeè ðáçóáí ðe (á eí è-òí ðáçóáí ðeí í ñòòà í à ðeóí ðeòà á çí à-èòáeí à) á eáðáí í áòí è ñèáèè, eáòí ðáçóáí ðeòà ñà í ðáñeùáò eáeòí á ðáçeòáð í à í áòðáeèeçáòeýòà eí è ñúí ð-ááòí í òí í àí áeýááí á í à ðáçóáí ðeí í ñòòà í à ðeóí-ðeòà, ðáeá è í ð òáeèe-áááí áòí í à ñúáúðæáí eáòí í à Ñá<sup>2+</sup> á ðáçeòáò í à ðáçóááðýí áòí í à eáðáí í áò-í èòà ñèáèè.

Í ð í áí ðáááí èý í ðááeáá í à ðeçeéí ðeí e-í èòà òñeí áeý í à í ðeáááí á í à ðeóí ðeò è ñúí ùòñòááùe-òá áí áeááí è í eí áðáeè - eááðò è èáeòeò, á ðeá-ðí ðáðí áeí èòà í áòí æ-ùà ñà áeæáá, -á í ñí í áí èòà òáeòí ðe, ðááòeèeðáù è òí áá í à í eí áðáeíí í áðáçóáá-í áòí, ñà eí í òáí ððáòeýòà (ðáñí. æeòeáí í ñòòà í à eí í èòà), ðí è òáí í áðáòóðá í à ðeáðí ðáðí áeí èòà ðáçóáí ðe. Óá í áòñeááýò òí ðí àòà í à í ðáí í ñà í à èçáðáæááùeòà áe eí í í í áí ðe è òñeí áeýòà, í ðe eí eòí ðáçè í eí áðáeè ñà ñòáeéí è. Í í eáeáá ñòá-í à è á eáeáá í í ñèááí áàðáeí í ñò ùà ñà í ñúááñòáýò í ðí ðáñeòà, çáeñe í ð eí í eðáðí áòà ááí eí æeá í áñ-òáí í áeá, í áòñeááýù à í áðáí èçí í à ðeóí ðeòí í á-ðáçóááí á.

Í à í áeðí í eáí í áðáí èçí ùò çáeñe í ð eí eáeí è-òá í ñí ááí í ñòe í à ñeñòáí àòà (ñòáí áí í à í ðáí ðá-íí ñò) è eí í òáí ððáòeýòà í à Ñá<sup>2+</sup> è F<sup>-</sup> -éí í è í à òðí í ðá í à èðeñòáeèçáòeý. Òñeí áeá çá çáí í -ááí á í à èðeñòáeèçáòeýòà á à  $\frac{Na^{2+} \times a_{F^-}^2}{I} \dot{D}_{NaF_2} > 1$ . Á ñáí -



Ôëã 6a. Ôñëíãëý íà çàì àííàãáíá íà èàëõëò òò òëõíðëò á çààëíëí ìíò òò ðÍ íà ðàçòáíðëòá ÿðë ðàçëë-íë òàì íàðàòóðë (íí Ðùãáí êí, 1965)  
 Fig. 6a. Conditions of substitution of calcite by fluorite in dependence on pH of the solutions at different temperatures (after Ðëãáí êí, 1965)

Ôëã 6b. Ôñëíãëý íà çàì àííàãáíá íà èàëõëò òò òëõíðëò çà ðàçëë-íë òàì íàðàòóðë ÿðë íàëýãáíá 1 áàð (íí Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)  
 Fig. 6b. Conditions of substitution of calcite by fluorite at different temperatures at pressure 1 bar (after Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)

Ôëã 6c. Ôñëíãëý íà íàðàçòááíá íà òëõíðëòá ÿðë ðàçëë-íë òàì íàðàòóðë è àëòëáíííòë íà Ñã<sup>2+</sup> è F<sup>-</sup> á ðàçòáíðá ÿðë íàëýãáíá 1 áàð (íí Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)  
 Fig. 6c. Conditions of the formation of fluorite at different temperatures and activities of Ca<sup>2+</sup> and F<sup>-</sup> in the solution at pressure 1 bar (after Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)

Ôëã 6d. Ôñëíãëý íà íàðàçòááíá íà èàëõëòá ÿðë ðàçëë-íë òàì íàðàòóðë è àëòëáíííòë íà Ñã<sup>2+</sup> è ÑÍ<sub>3</sub><sup>2-</sup> á ðàçòáíðá ÿðë íàëýãáíá 1 áàð (íí Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)  
 Fig. 6d. Conditions of the formation of calcite at different temperatures and activities of Ca<sup>2+</sup> and ÑÍ<sub>3</sub><sup>2-</sup> in the solution at pressure 1 bar (after Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)

Ôëã 6e. Êëíëý íà ìíííàðëáíòíí ðááííããëãá íà èàëõëòá è ðàçòáíðá ÿðë 200°Ñ (íí Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)  
 Fig. 6e. Line of the monovariant equilibrium between calcite and solution at 200°C (after Áóëãò, Êðëãáíêë-ãã, 1985)

áíáíë ÿ ðííòðáííòáà ñá íàðàçòááò òëõíðëòíãë àððáãàðë è êðëíòáëë, áíëáòí ÿðë çàì àííàãáíá ðí íà èàðáííáòí è ñëãëë – êí òëõëððàòëíííë ÿ àòáíí-ì àðë-íë êí êíííë ñ êððàçáí á çííãëííò á ðàçí ðá-áãëáí êáòí íà òëõíðëò, êáàðò è èàëõëò.

Í à ÿ êëðííëãáí ÿ àòáííêí ùò çààëíë ÿíááí òò ñòáíáí òá íà òáíðáííò ÿ ñëíòáí àòá, ÿí è òò ñúíòíýíëáòí íà ðááííããëãá ÿ ñëíòáí àòá êðëí-òàë– ðàçòáíð êáòí ÿ ùðáííòáí áí áí òàëõíð.

– á òáíðáíá ñëíòáí à ñá ÿ ñúíòáííòáýãá ñáëðá-òëíííí ÿ àðàçòááíá íà òëõíðëò. Í ðë òñëíãëý áã-éá- òò ðááííããëãòí ñá ÿ ðíýãáàò ñëíáðáàðë-íë è àòáëðë, áí ááùë áí ñáí ÿ ðááííêçáòëý íà ñðááàòá

+ðàç àëíëíí áòëý (Zidarova et al., 2002). Í ðë ÿ àðáá-ííáííí à ñëíòáí à òëãááí áòí ÿ óá òóííêëý ÿ èíí-ì àðáòëáííòí áëëýíí èá ÿ èçí áí áí ýòá à êíííòáí ò-ðáòëýòá, òáì íàðàòóðáòá, ðÍ íà ðàçòáíðëòá è Ð<sub>íáòó</sub>. Í à ðàçòáíðáí èòá à òýò áàçííá. Í ðë òñëíãëý, áëëçëë áí ðááííããëãá, ÿ àëëëòá èçí áí áí êý á êíííòáí ðáòëýòá, òáì íàðàòóðá è ðÍ íà ðàçòáíðë-òá áëëýýòó ÿ ÿ ðííòáíá ÿ èðëíòáëëçáòëý è íàðá-çòááíáòí ÿ áí áðááòë-íí èçáíáíë çà êðëíòáëá ñòáí è;

– á çàòáíðáíá ñëíòáí à – ÿ ðë çáíòí êí è òñëí-ãëý á ÿýíë èáááðíë, áíëãáíòáëá ÿ àðáãëòáòë-íííí ðàçíëíáí èá ÿ ðëãðíðáðí áëíèòá ðàçòáíðë,



