

Геохімія фтору у ореольних водах рудних полів південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену

Василь Суярко¹,

д. геол.-мін. н., професор, кафедра фундаментальної та прикладної геології,

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майд. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна,

e-mail: vgস্যুরকো@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3693-4767>;

Ахмет Сасмаз²,

д. геології, професор, кафедра геохімії родовищ корисних копалин,

²Фіратський університет, м. Елязиг, 23119, Туреччина,

e-mail: asasmaz@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1154-732X>;

Олексій Барташук³,

д. геол. н., ст. науковий співробітник, ³Український науково-дослідний інститут природних газів,

м. Харків, Гімназійна наб., 20, м. Харків, 61010, Україна,

e-mail: alekseybart@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7831-6134>;

Ольга Сердюкова¹,

ст. викладач, кафедра фундаментальної та прикладної геології,

e-mail: serd.64@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0002-8946-0243>;

Володимир Манюк⁴,

к. геол.-мін. н., доцент, кафедра наук про Землю,

⁴Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

просп. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49000 Україна,

e-mail: vgeoman@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1511-7079>

Розглянуто геохімічні особливості фтору та можливі його джерела в ореольних водах гідротермальних рудних полів Дніпровсько-Донецького авлакогену (ДДА). Встановлено, що формування ореольних вод відбувається за рахунок взаємодії інфільтраційних вод зони вільного водообміну та вод глибокого формування, що розвантажуються по зонах глибинних розломів. Обґрунтовано, що водна міграція фтору обумовлюється геохімічним типом підземних вод, величиною їх мінералізації, кислотно-лужного (рН) та окислювально-відновлювального (Eh) потенціалів, присутністю елементів – комплексуютьовувачів, з якими фтор утворює рухливі комплексні сполуки, тощо. Фтор є типоморфним хімічним елементом підземних вод регіону, широко представленим у водах регіонального фону. Він утворює великі за площею, контрастні гідрогеохімічні аномалії у різних типах гідротермальних рудних полів, які контролюються зонами глибинних розломів – флюоритових, ртутних, поліметалічних та інших. Аномалії елемента формуються і на тих ділянках розломів, де спостерігається процеси сучасного тепломасоперенесення, що проявляються у розвантаженні ендегенних флюїдів і вод на фоні підвищеної напруженості геотермічного поля. Це вказує на вірогідне надходження фтору у ендегенних флюїдних потоках, які супроводжують води глибокого формування на шляху їх висхідної міграції. Найконтрастніші ореоли розсіювання фтору встановлено в зоні гіпергенного вивітрювання флюориту Покрово-Киревського родовища та в ореольних водах Микитівського ртутного родовища, в породах якого флюоритова мінералізація відсутня. В ореольних водах останнього фтор разом з іншими мікроелементами формує полікомпонентні аномалії і входить до складу гідрогеохімічної асоціації елементів-індикаторів захораного ртутного зруденіння – Hg, As, V, F, (Sb). Зазначені особливості ореольних вод гідротермальних родовищ різних типів можуть свідчити про різні джерела надходження фтору у підземну гідросферу, які пов'язані з генетично протилежними та різноспрямованими процесами: а) гіпергенним геологічним вивітрюванням (вилугуванням та розчиненням) флюориту інфільтраційними водами – у горизонтальній площині; б) гіпогенним висхідним розвантаженням гіпогенних флюїдів і вод глибокого формування, та – у вертикальному напрямку; в) катіонним обміном у геохімічній системі «порода–вода» за рахунок захоронених порових розчинів осадових порід, які сформувалися у палеозойських та мезозойських морських басейнах і часто вміщують підвищені концентрації фтору.

Ключові слова: фтор, ореольні води, зони розломів, гідротермальні рудні поля, гідрогеохімічні аномалії, флюїдні потоки, тепломасоперенесення, водна міграція.

Як цитувати: Суярко Василь. Геохімія фтору у ореольних водах рудних полів південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену / Василь Суярко, Ахмет Сасмаз, Олексій Барташук та ін. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2022. – Вип. 57. – С. 28-37. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-57-03>

In cites: Suyarko Vasyi, Sasmaz Ahmet, Bartaschuk Oleksii, Serdiukova Olga, Manyuk Volodymyr. (2022). Geochemistry of fluorine in halo waters of ore fields of the southeastern part of the Dnipro-Donetsk avlakogen. Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (57), 28-37. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-57-03> [in Ukrainian]

Постановка проблеми. Фтор – одновалентний аніоногенний неметал, що є дуже сильним окислювачем. Елемент належить до групи галогенів і є найлегшим у ній, маючи атомну вагу 18,5. За нормальних умов фтор – двоатомний газ (F₂). Найбільші природні концентрації його у мінералі

флюориті – CaF_2 . Існує 1 стабільний ізотоп фтору – ^{19}F та 17 радіоактивних ізотопів. У водному середовищі елемент дуже рухливий. Це один з найактивніших лігандів. Ендогенні флюїдні потоки вміщують фтор у газовій та водорозчинній формах. Підвищені концентрації його встановлені у водах регіонального фону (до $0,85 \text{ мг/дм}^3$), і аномально-високі (від $1,5$ до $9,0 \text{ мг/дм}^3$) – у ореольних водах гідротермальних рудних полів та в напірних водах зон розломів. При цьому максимальні вмісти спостерігаються не в ореольних водах Покрово-Киреєвського флюоритового родовища, що формуються, в основному, за рахунок гіпергенного вивітрювання флюориту (CaF_2), а в ореольних водах Микитівського та Дружківсько-Костянтинівського ртутних рудних полів, в породах яких практично відсутні мінерали фтору.

Ці факти, на нашу думку, потребують пояснень щодо джерел фтору у підземній гідросфері регіону.

Мета дослідження – визначити джерела фтору в підземних та ореольних водах Дніпровсько – Донецького авлакогену.

Об'єкт дослідження – геохімія фтору в підземній гідросфері регіону.

Предмет дослідження – джерела фтору в ореольних водах гідротермальних рудних полів регіону.

Методи дослідження, результати якого наведені у статті, ґрунтуються на методиці гідрогеохімічних пошуків, яка включає відбір, аналіз та інтерпретацію результатів [7]. Визначення хімічного складу вод виконувалося хіміко-аналітичними та спектрометричними (включно з мас-спектрометричними) методами. Фонові та аномальні концентрації фтору розраховувалися методами математичної статистики. В окремих випадках для визначення природи F у флюориті (CaF_2) аналізувалися співвідношення ізотопів вуглецю – $\delta \text{C}^{12}/\delta \text{C}^{13}$ за SMOW. Для формування висновків широко застосовувалися як результати власних досліджень, так і опублікованих джерел.

Огляд попередніх досліджень. Проблемі геохімії фтора в підземних водах та пов'язаних з нею питанням - гідротермального мінералоутворення і геологічного вивітрювання флюориту присвячено багато робіт українських та зарубіжних дослідників.

Серед українських геологів і геохіміків це роботи Б. Панова, Е. Жовинського, В. Калюжного, В. Суярка, Б. Захи, О. Зарицького, Н. Крюченко, О. Сердюкової, В. Тригуба та ін. Велику увагу цій проблемі приділяли і зарубіжні вчені: В. Jardley, Х. Hocks, R. Perhas, D. Banks (США); К. Turekian (Канада); Gao J., Z. Zang, G. Li (КНР); Н. Khademi (Іспанія); I. Stober, K. Bucher (Німеччина); F. Castorina, U. Masi (Italy); A. Sasmaz, D. Akgul (Туреч-

чина); J. Bertaux (Швейцарія); E. Gonzales-Partida, A. Carillo-Chavez (Мексика); A. Rashid, S. Zahir (Пакистан) та багато інших дослідників з різних країн світу.

Геохімію фтора у природних розчинах в різних країнах детально почали досліджувати з 1950-х років, що було пов'язане з потребою в нових родовищах фтору, розвитком і удосконаленням геохімічних методів пошуку корисних копалин та вдосконаленням технологій лабораторних робіт. Завдяки вивченню мінералогії, геохімії та гідрогеології рудних родовищ було сформульовано поняття «ореольні води», яке сьогодні широко використовується у теорії та практиці геохімічних досліджень. Основні роботи з геохімії фтора у водах гідротермальних рудних родовищ, присвячені формуванню їх хімічного складу, геохімічним особливостям мінералоутворюючих гідротерм, ореолам розсіювання флюоритових та інших типів зруденіння в гірських породах, а також формуванню ореольних вод, як важливого генетичного критерія пошуку захованого зруденіння. Проте, проблему можливих природних джерел фтора у підземній гідросфері і, зокрема, в ореольних водах рудних полів, остаточно не вирішено. Через це тема статті є *актуальною*, а результати дослідження авторів мають не лише теоретичне, а й практичне значення.

1965 р. Н. Holland (США) та М. Borcsik (Чехословаччина) охарактеризували геохімію карбонатних розчинів у гідротермальних системах. Цього ж року G. Strübel (Німеччина) запропонував модель гідротермального утворення флюориту.

1966 р. О. Зарицький, Б. Захи та А. Стремівський (Україна) за результатами геолого-геохімічних і термодинамічних досліджень флюорита Покрово-Киреєвського родовища прийшли до висновку про підкорове походження вміщених фтор флюїдів.

1975 р. Є. Гавриленко (Україна) описала зони глибинних розломів як стабільні канали розвантаження ендогенних флюїдів (He, Hg, ΣTR , галогенів – Br, I, F тощо) з водами глибокого формування.

1978 р. Б. Пановим (Україна) та О. Лідером (Німеччина) за результатами геолого-геохімічних досліджень описано умови формування та генезису флюоритової мінералізації.

1979 р. Е. Жовинський (Україна) дослідив геохімію фтору в осадових формаціях південного заходу Східно-Європейської платформи. Пізніше, 1985 р. він же запропонував методику проведення фторометричних методів як для пошуку родовищ корисних копалин, так і для трасування розривних тектонічних порушень.

1988 р. В. Суярко та О. Отрешко (Україна) об-

грунтували роль підземних вод у руйнуванні флюоритової мінералізації Покрово-Киреевського родовища та запропонували використовувати гідрогеохімічну зональність як критерій пошуку захованої рудної мінералізації флюорита у породах Південного Донбасу.

1990 р. Б. Панов та В. Суярко (Україна) дослідили процеси геологічного вивітрювання Покрово-Киреевського родовища флюорита.

B. Jardley, D. Banks та L. Munz (США) у 1992 р. як доказ ендегенного походження фтору, використовували присутність елемента у газово-рідинних включеннях в гідротермальних мінералах.

2002 р. I. Stober, J. Zhu та K. Bucher (Німеччина) вивчаючи ореольні води флюоритового родовища, прийшли до висновку про різні за генезисом джерела їх формування.

2004 р. A. Sasmaz, A. Sagioglu, F. Yavuz, B. Akgul (Туреччина) дослідили вміст рідкісних земель (REE) у флюориті Центральної Туреччини.

2006 р. В. Суярко (Україна) розглянув процеси формування та руйнування природними водами Покрово-Киреевського родовища флюориту та інших гідротермальних родовищ Південного Донбасу

2007 р. J. Bertaux, A. Vandaell, O. Korablev та інші (Швейцарія) за результатами досліджень термальних джерел з HF, HCl та DHO прийшли до висновку про ендегенне походження фтору.

2012 О. Сердюкова (Україна) дослідила геохімічні особливості фтора у підземних водах Донецької складчастої споруди, а у 2013 р. автор визначила особливості розподілу фтора у водах зони гіпергенезу Донбасу.

2018 р. V. Suyarko, L. Ischenko, O. Gavriluk (Україна) вивчаючи флюїдний режим та ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій Західно-Донецького грабену, прийшли до висновку, що фтор разом з іншими елементами переноситься висхідними флюїдними потоками та водами глибокого формування.

2018р. A. Sasmaz, N. Kruchenko, E. Zhovinsky, N. Kopaksi, B. Akgul (Туреччина, Україна) визначили залежність кольорів флюориту Бобринського родовища від вмісту рідкісних земель.

2019 р. E. Gonzales-Partida, A. Carillo-Chavez, A. Camprubi (Мексика) за даними ізотопного аналізу Са з флюориту флюоритового родовища у Центральній Мексиці зробили висновок про полігенну природу флюоритоутворюючих гідротерм.

У 2019 р. A. Rachid, S. Khan, S. Zahir, S. Jehan (Пакистан) описали формування ореольних вод флюоритового родовища River Swat.

В 2021р. Z. Zand, G. Li, X. Su та ін. (КНР) запропонували модель формування ореольних вод родовища флюориту Шендонгської рудної зони.

У цих та інших роботах наведено результати досліджень мінералогенеруючих розчинів, газово-рідинних включень у флюориті та ореольних вод зон флюоритової мінералізації у різних регіонах світу. Спираючись на них автори сподівалися підвищити вірогідність власних висновків, сформульованих у даній роботі.

Викладення основного матеріалу. Дніпровсько-Донецький авлакоген (ДДА) утворився в герцинському палеорифті, що з північного заходу на південний схід розтинає Східно-Європейську платформу. На протязі геологічної історії розвитку палеорифт заповнювався осадовими породами палеозойського, мезозойського та кайнозойського віку, що визначає структурно-тектонічні, геологічні, гідрогеологічні, геохімічні та інші особливості регіону [7, 14]. Формування палеорифту пов'язане з геодинамічними напруженнями в докембрійському кристалічному щиті, що призвели до різноспрямованого руху тектонічних плит – спредінгу [18]. Ложе авлакогену, яке на південному сході представлене континентальною корою, у північно-західному напрямку поступово заміщується змішаною і ще далі – субокеанічною корою, що, на нашу думку, обумовлює розвиток розривних і складчастих структур, закономірності розповсюдження гідротермальної мінералізації в породах, особливості нафтогазоагромадження, формування гідрогеологічної і газової зональності та інших проявів ендегенної активізації земної кори.

Внаслідок фаз альпійського тектогенезу, найважливішу роль серед яких відігравали ларамійська і аттична, осадова товща авлакогену була розбита розривними і складчастими структурами, що простягаються вздовж зон регіональних глибинних розломів. Це призвело до перетворення авлакогену в синклінорій, у центрі якого утворилася молода антекліза з палеозойським ядром [14]. Колізійна тектонічна інверсія, яка стала основою розвитку регіону в мезо-кайнозої, була поштовхом до формування у зонах розломів стабільних осередків тепломасоперенесення, одним з проявів якого була кіммерійська гідротермальна діяльність, наслідком якої є флюоритова мінералізація регіону [6, 16]. З нею, вірогідно, пов'язані і флюоритові руди інших родовищ України, а також США, Мексики, Великої Британії, Німеччини, Франції, Іспанії, Китаю, Пакистану, Казахстану, Монголії тощо. Рудна мінералізація флюориту часто залягає у палеозойських, рідше – у мезозойських породах і перекрита молодшими за віком відкладами, які слугували флюїдонепроникним екраном для мінералогенеруючих гідротерм. Приурочена до глибинних (крайових) розломів, що обмежують окремі літосферні блоки, вона часто є парагенетично пов'язаною з іншими типами

середньо- та низькотемпературної гідротермальної мінералізації [5, 14, 16, 19, 21, 22].

Флюорит з різних родовищ вміщує ендегенні акцесорні (ΣTR), включно з рідкісноземельними елементами [20, 24, 25, 28], які також присутні і у газово-рідинних включеннях у флюориті [17, 22]. Це, безперечно, вказує на гіпогенні джерела фторогенеруючих гідротерм.

Характер структурної локалізації гідротермальної рудної мінералізації флюорита в породах, її, переважно, кайнозойській вік, а також близькі за змістом комплекси акцесорних елементів у мінералоутворюючих флюїдних потоках, вказують на певну ідентичність умов утворення флюоритової мінералізації у різних геологічних регіонах. Це явище можна пояснити одночасними загальнопланетарними кимерійськими (I_3-K_1) геодинамічними напруженнями, які супроводжувалися в ДДА та інших регіонах однотипною диференціацією мантіїної речовини, лужним магнетизмом та одночасним вивільненням з астеносфери величезних мас уміщуючих фтор ендегенних флюїдів. Останні стали основою флюоритогенеруючих гідротерм, які на карбонатному геохімічному бар'єрі – крейдяних породах – відклали $Ca F_2$.

Фтор – один з найкращих мігрантів у підземних водах. У водоносних горизонтах різного віку ДДА елемент присутній у концентраціях, що перевищують $0,1 \text{ мг/дм}^3$ у 63 % проб води. Найконтрастніші гідрогеохімічні аномалії елемента формуються в ореольних водах гідротермальних рудних полів та в напірних водах зон глибинних розломів. У підземних водах регіонального фону фтор утворює ореоли розсіювання великих розмірів з концентраціями $0,5-0,85 \text{ мг/дм}^3$. Це може пояснюватися присутністю елемента у порових розчинах порід морських осадових комплексів авлакогену, у яких вміст фтору, за результатами наших досліджень, досягає $1,5 \text{ мг/дм}^3$.

Міграція фтора в підземних водах відбувається у різних комплексних сполуках: з металами – AlF_2^+ , AlF_3^0 , FeF_2^+ , FeF_3^0 , HgF_2^0 , HgF^+ , тощо; кремнієм – $Si F_2^{2+}$, $Si F_6^{2+}$; марганцем – MnF^{2+} , MnF_3^+ . У високомінералізованих хлоридних натрієвих водах глибокого формування особливого значення набувають його сполуки з бором – BF_4^0 , $BF_3(OH)^0$, $BF_2(OH)^-$. Для термальних вод зон розломів характерними є комплексні сполуки з воднем – HF^0 , які можуть утворюватися внаслідок реакції газової форми фтору з водою [14, 19]: $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2 \uparrow$.

Найкращі міграційні умови для фтору існують у лужних водах хлоридного натрієвого складу з високою мінералізацією, у яких йони Cl^- та Na^+ не лише є елементами-комплексуювачами, а й забезпечують високу йонну силу водного розчину. Це, відповідно, впливає на знижен-

ня коефіцієнтів активності йонів Ca^{2+} [17]. Ще кращими є умови міграції елемента у лужних гідрокарбонатних натрієвих водах, бо саме ці води, окрім йонів Na^+ , вміщують також високі концентрації йонів OH^- та CO_3^{2-} , які сприяють міграційній активності фтору [10].

Розглянемо геохімічні особливості фтору у ореольних водах двох типів різних за рудною спеціалізацією гідротермальних полів регіону – флюоритового (Покрово-Киреевського) та ртутних (Микитівського і Дружківсько-Костянтинівського)).

Покрово-Киреевське родовище флюориту знаходиться на південному заході ДДА, в зоні зчленування Донецької складчастої споруди з Приазовським блоком Українського кристалічного щита. Воно приурочене до грабена на перетині субширотного крайового Прип'ятсько-Маницького та субмеридіального Єланчик-Ровеньківського розломів. Флюоритове зруденіння, що зосереджене у візейських (C_1^5) вапняках, у місцях виходу на денну поверхню є вивітрилим та дезінтегрованим [12]. Генезис зруденіння пов'язаний з кимерійською тектонічною активізацією, що супроводжувалася дайковим магматизмом лампрофірів Міуського комплексу. Внаслідок постмагматичної гідротермальної діяльності утворилися рудні тіла флюориту. Формування захищеного зруденіння було «зсунуто в часі» аж до крейдяного періоду через довготривале (до 30 млн. років) охолодження магматичних мас і супроводжувалося висхідним розвантаженням постмагматичних гідротерм, одним з основних хімічних елементів у яких був фтор у газовій та водорозчинній формах [14].

Гідротермально-метасоматична мінералізація представлена карбонатно-флюоритовим типом. У вміщуючих зруденіння породах карбонатної товщі нижнього карбону окрім флюоритизації чітко прослідковуються інші гідротермальні процеси: кальцитизація, силікатизація та сульфідизація. Флюорит часто зустрічається у парагенезисі з кальцитом, кварцем, серицитом, піритом, галенітом, халькопіритом. Ці мінерали у порівнянні з флюоритом є більш високотемпературними, що свідчить про формування його покладів у заключну, новокимерійську фазу постмагматичної гідротермальної діяльності (135–120 млн. років тому). Мінералоутворюючі розчини з фтором надходили у зону розуцільнення Покрово-Киреевського грабена і, гублячи енергію, ставали менш рухливими, остигаючи до температури флюоритоутворення – $180-120^{\circ}C$. Цьому процесу сприяла трансгресія крейдяного моря, завдяки якій у приповерхневій зоні гіпергенезу утворилися стабільні геохімічні бар'єри, на яких відбувалися процеси утворення флюоритових руд [9].

Результати досліджень свідчать про те, що

ореольні води родовища формуються внаслідок як гіпергенного розчинення та вилуговування флюориту інфільтраційними водами, так і сучасного надходження фтору у висхідних флюїдних та водних потоках по древніх каналах фільтрації гідротерм. Процес відбувається за класичною схемою «винесення–привнесення» елемента в системі «порода–вода». Через високі швидкості фільтрації підземних вод у зоні гіпергенезу система постійно має неурівноважений стан, що призводить до безперервного видалення із флюоритового зруденіння продуктів геологічного вивітрювання та формування навколо нього гідрогеохімічного ореола з максимальними концентраціями фтору. Цей процес – гіпергенного геологічного вивітрювання флюориту відбувається у субгоризонтальній площині і найбільше впливає на насичення фтором вод зони вільного водообміну [12].

Інфільтрація морських вод спричинила утворення стабільного фізико-хімічного бар'єра, на якому відбувалася кристалізація високотемпературного темно-фіолетового флюориту (перша фаза мінералоутворення). Крейдові осади, що частково закальматували канали руху флюїдів, зробили гідротермальну систему «напівзакритою», внаслідок чого процеси першої фази флюоритового мінералоутворення відбувалися у метастабільному режимі [8].

Альпійський етап розвитку гідротермальної системи Покрово-Киреєвського рудного поля почався ларамійською фазою на рубежі крейди та палеогену (близько 80 млн. років тому), яка супроводжувалася розвантаженням низькотемпературних гідротерм (120–80°C), що обумовили відкладення світлозабарвленого флюориту (друга фаза мінералоутворення) [14].

Ореольні води родовища за хімічним складом є різноманітними. На ділянках сучасної активізації розломів, до яких приурочені заляжі флюорита, відбувається висхідне розвантаження напірних, лужних (рН 7,8–8,0) вод глибоких горизонтів, що мають хлоридно-сульфатний натрієвий, гідрокарбонатно-хлоридний натрієвий та хлоридний натрієвий склад і мінералізацію 10,0–14,0 г/дм³. Окрім фтора, вміст якого – 4,0–7,5 мг/дм³, у цих водах спостерігаються високі концентрації ртуті, арсену, бору, а також ендегенних газів: пари Hg, He та інших – CO₂, CH₄, N₂ [12].

Микитівське та Дружківсько-Костянтинівська гідротермальні ртутні рудні поля контролюються зоною центрально-Донецького розлому. Вони характеризуються новітньою тектонічною активністю, напруженістю геотермального поля та сучасним висхідним розвантаженням ендегенних флюїдів та вод глибокого формування з гелієм, воднем, парою ртуті, рідкісними лугами (Li, Rb, Cs), галогенами (Br, I, F) тощо [13, 14, 15].

В межах цих рудних полів її прояви спостерігаються вигляді [27]:

1) зростання існуючих антиклінальних та появи нових купольних структур зі швидкістю від 4,0–5,0 до 10,0 мм/рік;

2) високої напруженості геотермічного поля, яка на глибинах до 1 км у 2 рази перевищує фонові показники (40–50°C за фонових 25–30°C);

3) активних осередків розвантаження вод глибоких горизонтів – лужних (рН 7,8–9,2), хлоридних натрієвих, з мінералізацією до 16,0 г/дм³ та гідрокарбонатних хлоридних – з мінералізацією 1,0–2,0 г/дм³. Разом з високим вмістом ртуті, бора, арсену, рідкісних лугів в них встановлено і аномально-підвищені концентрації фтору – до 6,0–9,0 мг/дм³. Вони у 10–15 разів перевищують фонові значення і навіть є більшими за максимальні вмісти елемента в ореольних водах Покрово-Киреєвського родовища флюорита [14].

У проблемі насичення ореольних вод йонами F⁻ існує питання, пов'язане з визначенням джерел та особливостями міграції цього елемента на постгідротермальному етапі активізації гідротермальних систем [13, 14]. Летучість фтору у порівнянні з іншими галогенами в умовах невисоких температур і тисків є надто низькою, щоб вважати перенесення його у вигляді пари F⁻ або F⁰ суттєвим фактором насичення елементом сучасних ореольних вод гідротермальних родовищ [28]. Проте, висока хімічна активність фтору, та його здатність до утворення сполук з металами, визначає важливу роль фтору в перенесенні багатьох рудних елементів у вигляді металогалогідних комплексів на різних стадіях гідротермального процесу [38]. Аналіз проведених експериментальних досліджень свідчить про те, що існує два реально існуючих джерела формування аномалій фтору у ореольних водах гідротермальних рудних полів регіону – його мінерали (флюорит – CaF₂) у зоні вивітрювання та води і розсоли глибоких горизонтів палеозою, що розвантажуються по зонах розломів.

Розглянемо деякі аспекти надходження фтору до ореольних вод в процесі їх формування.

Флюорит (CaF₂) належить до тих гідротермальних мінералів, які характеризуються помірною розчинністю. У водних розчинах флюорит частково знаходиться в іонізованому стані, оскільки на його зовнішньому шарі під впливом води постійно утворюється оболонка, на якій відбуваються обмінні реакції у системі «мінерал–вода». До того ж, розчинність флюориту суттєво залежить від присутності інших електролітів і газів (як, наприклад CO₂). Кількість розчиненого фтору і того, що випав у осад, буде функцією не лише температури, тиску і йонної сили розчину, а й залежатиме від співвідношення концентрації каль-

цію до концентрації фтору у розчині [14, 21].

Розчинність флюориту за кімнатної температури (від 20⁰C) свідчить про те, що вона коливається в межах 7,0–40,0 мг/дм³. Суттєвий вплив на розчинність мінералу має присутність у розчині NaCl і значно менший – вугільної кислоти (H₂CO₃), що в природі відповідає хлоридним натрієвим водам та розчиненого двооксиду карбону. Менша роль CO₂ в процесі вилуговування та розчинення CaF₂ обумовлюється досить слабкою дисоціацією карбонової кислоти [23, 26]. Експериментально встановлено, що розчинність флюориту у чистій воді збільшується за підвищення температури і сягає максимальних значень за температури точки кипіння (90–100⁰C), а за подальшого її збільшення розчинність знову різко зменшується. У розчині NaCl з концентрацією вже до 2n розчинність CaF₂ є набагато вищою, ніж у воді HCO₃–Ca складу. Особливо це спостерігається за низьких температур, що обумовлено, головним чином, зменшенням коефіцієнтів активності розчину [26].

Надходження до флюоритового зруденіння у висхідних флюїдних потоках, вірогідно метаморфогенних оксиду (CO) та двооксиду (CO₂) карбону, пришвидшує процес вилуговування і розчинення CaF₂. Ці гази не лише перешкоджають вирівнюванню хімічних потенціалів обмінних реакцій у системі «флюорит–вода», а й сприяють (за рахунок взаємодії з кальцитом) вивільненню фтору з флюориту у вигляді комплексного йона HF⁰ за схемою: CaF₂+CO₂+H₂O→CaCO₂ + 2HF⁰ [14, 19].

У зоні гіпергенезу видалення продуктів фізико-хімічного руйнування флюориту відбувається за рахунок інфільтраційних тріщинних вод, швидкості фільтрації яких досягають 10,0–120,0 м на добу [14]. Це забезпечує підтримку постійного нерівноважного стану в системі «флюорит–вода» і призводить до безперервного видалення продуктів розчинення CaF₂ [9, 12].

Таким чином, формування ореольних вод Покрово-Киреевського родовища флюориту відбувається за взаємодії підземних вод двох різних генетичних типів – інфільтрогенних – зони вільного водообміну, динаміка яких визначається субгоризонтальним переміщенням у тріщинно-карстових колекторах та напірних вод глибокого формування, висхідне розвантаження яких відбувається по каналах надходження гідротерм, що сформували рудні тіла флюориту.

Аномально-підвищені концентрації фтору в ореольних водах ртутних родовищ можуть бути обумовлені надходженням елемента у мантіїно-корових або метаморфогенних флюїдних потоках разом з водами глибоких горизонтів палеозою та ніяк не пов'язані з флюоритовою мінералізацією [27].

Ще одним важливим джерелом фтору у підземних водах є порові розчини морських осадових товщ, концентрації елемента в яких досягають 1,0–1,5 мг/дм³. В процесі взаємодії з водними розчинами різного генезису вони насичують їх фтором в концентраціях, достатніх лише для формування в зоні вільного водообміну фонових вмістів елемента. Хоча цей фактор не є суттєвим він, певною мірою, також впливає на вміст фтору в ореольних водах родовищ різних типів.

Висновки.

Аналіз результатів дослідження дозволяє зробити наступні висновки:

1. Геохімічні особливості фтора в процесах гідротермального мінералоутворення та формування ореольних вод визначаються як гіпогенними, так і гіпергенними факторами його міграції та концентрації в гідролітосфері Дніпровсько-Донецького авлакогену.

2. Висока міграційна активність фтору у флюїдних системах і, зокрема, у підземних водах, обумовлюється чисельними рухливими формами елемента в різних геохімічних умовах – у вигляді газу, простих аніонів, комплексних сполук з металами, кремнієм, марганцем, бором та іншими хімічними елементами.

Найкраще фтор мігрує у лужних гідрокарбонатних натрієвих та хлоридних натрієвих водах, у яких йони Cl⁻, Na⁺ та OH⁻ не лише виконують роль комплексоутворювачів, а й забезпечують високу йонну силу водних розчинів.

3. Високий вміст фтору в ореольних водах Покрово-Киреевського родовища флюориту забезпечується двома різними геохімічними процесами:

а) гіпергенним фізико-хімічним руйнуванням CaF₂ гравітаційними інфільтраційними водами зони вільного водообміну;

б) надходженням фтору у водах глибокого формування та ендегенних флюїдах, що розвантажуються по розломних структурах на постгідротермальному етапі їх тектонічної активізації.

4. Аномально-підвищені концентрації фтору в ореольних водах гідротермальних ртутних рудних полів регіону – Микитівського та Дружківсько-Костянтинівського, в породах яких практично відсутня мінералізація флюорита, обумовлюються надходженням елемента до зон зруденіння з глибинними флюїдними потоками та водами глибокого формування.

5. Основними природними джерелами фтору у підземних і, зокрема, ореольних водах гідротермальних родовищ регіону, є: а) гіпергенне геологічне вивітрювання гідротермальної мінералізації флюориту; б) високонапірні води глибоких горизонтів палеозою та ендегенні флюїдні потоки; в) порові розчини осадових порід морського генезису.

Список використаної літератури

1. Гавриленко Е. С. *Гидрогеология тектоносферы* – К.: Наук. думка, 1975. – 195 с.
2. Горайнов С. В. *Кайнозойские тектонические движения Восточной Европы* / С. В. Горайнов // *Геология и полезные ископаемые мирового океана*. – № 3, 2013. – С. 55–56.
3. Горайнов С. В. *Альпійські тектонічні рухи і соляна тектоніка Східної України* / С. В. Горайнов // *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія»*. – Вип. 56, 2022. – С. 67–75. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-04>
4. Жовинский Э. Я. *Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы* / Э. Я. Жовинский – Киев: Наук. думка, 1979. – 200 с.
5. Жовинський Е. Я. *Подільська флюоритова зона (середнє Придністров'я)* / Е. Я. Жовинський, Н. О. Крюченко. – К.: ФОРМ Кравченко Я. О., 2020. – 212 с.
6. Жулид В. А. *Фазы тектогенеза и минерализации Донбаса по геолого-геохимическим (изотопным) данным* / В. А. Жулид // *Геология и геохимия рудопроявлений Донбаса и северного склона Украинского щита* – К.: Наукова думка, 1978. – С. 81–87.
7. *Методические рекомендации по применению гидрогеохимического метода поисков скрытого оруденения в Донбасе и Днепровско-Донецкой впадине* / В. Г. Суярко – Симферополь: МГ УССР, 1985. – 92 с.
8. Панов Б. С. *Генетические особенности и поисковые критерии флюоритовой минерализации Донбасса и Приазовья* / Б. С. Панов // *Флюорит Украины (критерии поисков)*. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 20–41.
9. Панов Б. С. *Условия образования и особенности выветривания скрытого флюоритового оруденения Покрово-Киреевского месторождения в Южном Донбасе* / Б. С. Панов, В. Г. Суярко // *Известия вузов. Геология и разведка*, 1990. – № 5. – С. 70–77.
10. Сердюкова О. О. *Геохімія фтору у підземних водах Донецької складчастої споруди* / О. О. Сердюкова // *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна*, – 2012. – № 1033. – Вип. 37. – С. 104–107.
11. Сердюкова О. О. *Гідрогеохімічні особливості фтору у зоні гіпергенезу Донбасу та деякі аспекти його впливу на організм людини* / О. О. Сердюкова // *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія»*. – № 39 (1084), 2013. – С. 243–246.
12. Суярко В. Г. *Гидрогеохимическая зональность как критерий локального прогнозирования флюоритового оруденения в Южном Донбасе* / В. Г. Суярко, А. И. Отрешко // *Геологич. журнал*, 1988. – № 1. – С. 46–49.
13. Суярко В. Г. *Геохимические особенности подземных вод Донбасса* / В. Г. Суярко // *Геохимия*. – 1988. – № 5. – С. 738–747.
14. Суярко В. Г. *Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена* / В. Г. Суярко – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразіна, 2006. – 225 с.
15. Суярко В. Г. *Геохімічні особливості ореольних вод основних типів гідротермального зруденіння Донецької складчастої споруди* / В. Г. Суярко, Л. В. Іценко, О. О. Сердюкова // *Пошукова та екологічна геохімія*. – 2017. – Вип. 1. – С. 44–51.
16. Шумлянський В. А. *Киммерийская металлогеническая эпоха на территории Украины* / В. А. Шумлянський. – К.: Наук. думка, 1983. – 220 с.
17. Barnes H. L. *Solubilities of the ore minerals in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* / H. L. Barnes – 3 th. (ed. H. L. Barnes). – New York: Wiley – Interscience, 1997. – 405 p.
18. Bartaschuk O. *Geodynamics of formation of the transition zone between the Dniper-Donets basin and the Donbas foldbelt* / O. Bartaschuk, V. Suyarko // *Geodynamics*, 1 (30), 2021. – P. 25–35. <https://doi.org/10.23939/jgd2021.02.053>
19. Bertaux J. L. *A warm layer in Uenus cryosphere and high–altitude measurements of HF, HCL, H₂O and HDO* / J. L. Bertaux, A. C. Vandaele, O. Korabbe et al. // *Nature*, 2007. – V. 450. – P. 646–649. <https://doi.org/10.1038/nature05974>
20. Castorina F. *Rare earth element and Sr–Nd isotopic evidence for the origin of fluorite from the Silins vein deposit (southeastern Sardinia, Italy)* / Francesca Castorina, Umberto Masi, Ilaria Gorello // *Journal of Geochemical Exploration*, № 215. – 2020. – P. 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.005>
21. Gonzalez Partida – E. *Giant Fluorite Mineralization in Central Mexico by Means of Exceptionally Low, Salinity Fluids: An Unusual Style among MVT Deposits* / E. Gonzalez – Partida, A. Camprubi, A. Carillo–Chavez et al. // *Minerals*, 2019, 9 (3). – P 142–151.
22. Jardley B.W.D. *Halogen composition of fluid inclusion as tracers of crustal fluid behavior* / B.W.D. Jardley, O. A. Banks, L. A. Munz – Water. – Rock interaction, Kharaka and Maest (edc.), 1992. – P. 1137–1140.
23. Rashid A. *Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River, Swat, Pakistan* / Abdur Rashid, Salman Khan, Salman Zahir, Shah Jehan // *Science of The Total Environent*, 2018. – Vol. 635. – P. 203–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.064>
24. Sasmaz A. *Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Jozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications* / A. Sasmaz, A. Sagiroglu, F. Javuz, B. Akgul // *Journal of Earth Sciences*. – V. 24 (4), 2005. – P. 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2004.01.003>
25. Sasmaz A. *Major, trace and rare earth elements (REE) geochemistry of different colored fluorites in the Bobrynets region, Ukraine* / A. Sasmaz, N. Konakci, B. Akgul // *Ore Geology Reviews*, 2018. – V. 102. – P. 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.09.014>

26. Stober I. *Water – Rock Reactions in a Barite – Fluorite Underground Mine, Black Forest (Germany)* / Ingrid Stober, Jinian Zhu, Kurt Bucher // *Water Science and Technology Library, book series (Germany)*, 2002. – P. 171–187.
27. Suyarko V. G. *Fluid regime and ore water of bitumo-hydrothermal mineral associations in the conditions of Western Donetsk graben* / V. G. Suyarko, L. V. Ishchenko, O. V. Gavrylyuk // *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series «Geology. Geography, Ecology»*. – 2018, № 48. – С. 113–123. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-48-09>
28. Williams-Jones A. E. *The genesis of Hydrothermal Fluorite – REE Deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico* / A. E. Williams-Jones, I. M. Samson, G. Olivo // *Economic Geology*. – 95 (2). – 2000. – P. 327–341. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.327>
29. Zandg Z. *Geochemical controls on the enrichment of fluorite in the mine water of the Shendong mining area China* / Z. Zang, G. Li, X. Su, X. Zhuang et al. // *Chemosphere*, 2021. – P. 131388. Epub.2021, Jun 30. – PMID:34225109. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131388>

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Geochemistry of fluorine in halo waters of ore fields of the southeastern part of the Dnipro-Donetsk avlakogen

Vasyl Suyarko¹,

DSc (Geology and Mineralogy), Professor, Department of Fundamental and Applied Geology,
¹V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine;

Ahmet Sasmaz²,

DSc (Geology), Professor, Faculty of Environmental Geochemistry and Mining Deposits,
²Firat University, 23119, Merkez/Elazığ, Turkey;

Oleksii Bartaschuk³,

DSc (Geology), Leading Researcher, Department of Natural Gas Resources,
³Ukrainian Scientific Research Institute for Natural Gases,
20 Gimnaziyna Emb., Kharkiv, 61010, Ukraine;

Olga Serdiukova¹,

Senior Lecturer, Department of Fundamental and Applied Geology,

Volodymyr Manyuk⁴,

PhD (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Geology and Hydrogeology,
Director of the Research Institute of Geology,

⁴Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Av., Dnipro, 49000, Ukraine

The geochemical features of fluorine and its possible sources in the waters of the hydrothermal ore fields of the Dnipro-Donetsk avlakogen (DDA) are considered. It was established that the formation of anomalies occurs due to the interaction of infiltration waters of the zone of free water exchange and waters of deep formation, which are unloaded along the zones of deep faults. It is substantiated that the water migration of fluorine is determined by the geochemical type of groundwater, the degree of its mineralization, acid-base (pH) and oxidation-reduction (Eh) potentials, the presence of complex-forming elements with which fluorine forms mobile complex compounds, etc.

Formulation of the problem. Fluorine is a typomorphic chemical element that is widely present in groundwater. It forms large-scale, contrasting hydrogeochemical anomalies in various types of hydrothermal ore fields, which are controlled by zones of deep faults - fluorite, mercury, polymetallic, and others.

Presenting main material. Anomalies of the element are also formed in those fault zones, where the processes of modern heat and mass transfer are observed, manifested in the upward discharge of endogenous fluids against the background of increased intensity of the geothermal field. This indicates the probable arrival of fluorine in endogenous fluid flows, which are mixed with formation waters during their upward migration. The most contrasting aureoles of fluorine scattering are established in the zone of hypergenic weathering of fluorite of the Pokrovo-Kyreevsky deposit and in the aureole waters of the Mykytiv mercury ore field, in the rocks of which fluorite mineralization is absent. In them, fluorine, together with other trace elements, forms multicomponent anomalies and is part of the hydrogeochemical association of elements-indicators of hidden mercury mineralization - Hg, As, B, F, (Sb).

Conclusions. 1. Geochemical features of fluorine in the processes of hydrothermal mineralization are caused by both hypogenic and hypergenic factors of its migration and concentration in the hydrolithosphere of the Dnipro-Donetsk avlakogen.

2. The high migration activity of fluorine in fluid systems and, in particular, in groundwater, is determined by numerous mobile forms of the element that exist under different geochemical conditions - in the form of gas, simple anions, complex compounds with metals, silicon, manganese, boron and other chemical elements. Fluorine migrates best in

alkaline sodium bicarbonate and sodium chloride waters, in which Cl^- , Na^+ and OH^- ions not only act as a complexing agent, but also provide high ionic strength of aqueous solutions.

3. The high content of fluorine in the waters of the Pokrovo-Kyreivsky fluorite deposit is provided by two different geochemical processes: a) hypergenic physicochemical destruction of CaF_2 by gravitational infiltration waters of the zone of free water exchange; b) the influx of fluorine into deep formation waters together with endogenous fluids that are discharged along fault structures at the post-hydrothermal stage of their tectonic activation.

4. Abnormally high concentrations of fluorine in the hydrothermal mercury ore fields of the Mykytivskiyi and Druzhkivsko-Kostiantynivskiyi deposits, in the rocks of which there is practically no fluorite mineralization, are due to the influx of the element into the mineralization zones from deep fluid flows and underground waters of deep horizons.

5. The main natural sources of fluorine in the waters of hydrothermal deposits of the region are: a) products of hypergenic weathering of hydrothermal mineralization of fluorite; b) flows of endogenous postheterothermal fluids; c) pore solutions of sedimentary rocks of marine origin.

Keywords: fluorine, halo waters, fault zones, hydrothermal ore fields, hydrogeochemical anomalies, fluid flows, heat and mass transfer, water migration.

References

- Gavrilenko E.S. (1975). *Hydrogeology of the tectonosphere*. K., Nauk. Dumka, 195 [in Russian].
- Goryainov S.V. (2013). *Cenozoic tectonic movements of Eastern Europe*. *Geology and minerals of the world ocean*, 3, 55–56 [in Russian].
- Goryainov S.V. (2022). *Alpine tectonic movements and salt tectonics of Eastern Ukraine*. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology"*, (56), 67–75 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-04>
- Zhovinsky E.Ya. (1979). *Geochemistry of fluorine in sedimentary formations of the southwest of the East European Platform*. Kyiv, Nauk. Dumka, 200 [in Russian].
- Zhovynskiy E.Ya., Kryuchenko N.O. (2020). *Podilsk fluorite zone (middle Transnistria)*. K., FOP Kravchenko Y.O., 212 [in Ukrainian].
- Zhulid V.A. (1978). *Phases of tectogenesis and mineralization of the Donbass according to geological and geochemical (isotope) data*. *Geology and geochemistry of ore occurrences of the Donbass and the northern slope of the Ukrainian Shield*. K., Naukova Dumka, 81–87 [in Russian].
- Suyarko V.G. (1985). *Guidelines for the application of the hydrogeochemical method of prospecting for hidden mineralization in the Donbass and the Dnieper-Donetsk depression*. Simferopol, MG Ukrainian SSR, 92 [in Russian].
- Panov B.S. (1981). *Genetic features and search criteria for fluorite mineralization of the Donbass and the Sea of Azov*. *Fluorite of Ukraine (search criteria)*. K., Nauk. Dumka, 20–41 [in Russian].
- Panov B.S., Suyarko V.G. (1990). *Conditions of formation and weathering features of hidden fluorite mineralization of the Pokrovo-Kireevskoye deposit in the Southern Donbass*. *Geology and exploration*, 5, 70–77 [in Russian].
- Serdiukova O.O. (2012). *Geochemistry of fluorine in underground waters of the Donetsk folded structure*. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology"*, 1033(37), 104–107 [in Ukrainian].
- Serdiukova O.O. (2013). *Hydrogeochemical features of fluorine in the zone of hypergenesis of Donbas and some aspects of its influence on the human body*. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology"*, 1084(39), 243–246 [in Ukrainian].
- Suyarko V.G., Otreshko A.I. (1988). *Hydrogeochemical zoning as a criterion for local forecasting of fluorite mineralization in the Southern Donbas*. *Geological Journal*, 1, 46–49 [in Russian].
- Suyarko V.G. (1988). *Geochemical features of underground waters of Donbass*. *Geochemistry*, 5, 738–747 [in Russian].
- Suyarko V.G. (2006). *Groundwater geochemistry of the eastern part of the Dnieper-Donetsk aulacogen*. Kharkiv, V.N. Karazin KhNU, 225 [in Russian].
- Suyarko V.G., Ishchenko L.V., Serdiukova O.O. (2017). *Geochemical features of halo waters of the main types of hydrothermal mineralization of the Donetsk folded structure*. *Exploration and environmental geochemistry*, 1, 44–51 [in Ukrainian].
- Shumlyansky V.A. (1983). *Cimmerian metallogenic epoch on the territory of Ukraine*. K., Naukova Dumka, 220 [in Russian].
- Barnes H.L. (1997). *Solubilities of the ore minerals in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3 th. (ed. H.L. Barnes). New York, Wiley-Interscience, 405.
- Bartaschuk O., Suyarko V. (2021). *Geodynamics of formation of the transition zone between the Dnieper-Donets basin and the Donbas foldbelt*. *Geodynamics*, 1 (30), 25–35. <https://doi.org/10.23939/jgd2021.02.053>
- Bertaux J. L., Vandaele A.C., Korabbeev O. et al. (2007). *A warm layer in Uenus cryosphere and high-altitude measurements of HF, HCL, H₂O and HDO*. *Nature*, 450, 646–649. <https://doi.org/10.1038/nature05974>
- Castorina F., Masi U., Gorello I. (2020). *Rare earth element and Sr–Nd isotopic evidence for the origin of fluorite from the Silins vein deposit (southeastern Sardinia, Italy)*. *Journal of Geochemical Exploration*, 215, 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.005>
- Gonzalez-Partida E., Camprubi A., Carillo-Chavez A. et al. (2019). *Giant Fluorite Mineralization in Central Mexico by Means of Exceptionally Low, Salinity Fluids: An Unusual Style among MVT Deposits*. *Minerals*, 9 (3), 142–151. <https://doi.org/10.3390/min9010035>

22. Jardley B.W.D., Banks O.A., Munz L.A. (1992). Halogen composition of fluid inclusion as tracers of crustal fluid behavior. *Water. Rock interaction, Kharaka and Maest (edc.)*, 1137–1140.
23. Rashid A., Khan S., Zahir S., Jehan S. (2018). Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River, Swat, Pakistan. *Science of The Total Environment*, 635, 203-215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.064>
24. Sasmaz A., Sagiroglu A., Javuz F., Akgul B. (2005). Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Jozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications. *Journal of Earth Sciences*. 24 (4), 469-479. <https://doi.org/10.1016/j.jse-aes.2004.01.003>
25. Sasmaz A., Kryuchenko N., Zhovinsky E. et al. (2018). Major, trace and rare earth elements (REE) geochemistry of different colored fluorites in the Bobrynets region, Ukraine. *Ore Geology Reviews*, 102, 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.09.014>
26. Stober I., Zhu J., Bucher K. (2002). *Water–Rock Reactions in a Barite–Fluorite Underground Mine, Black Forest (Germany)*. *Water Science and Technology Library, book series (Germany)*, 40, 171–187.
27. Suyarko V.G., Ishchenko L.V., Gavrilyuk O.V. (2018). Fluid regime and ore water of bitumo-hydrothermal mineral associations in the conditions of Western Donetsk graben. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series «Geology. Geography, Ecology»*, 48, 113–123. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-48-09>
28. Williams-Jones A.E., Samson I.M., Olivo G. (2000). The genesis of Hydrothermal Fluorite – REE Deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Economic Geology*, 95 (2), 327–341. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.327>
29. Zandg Z., Li G., Su X., Zhuang X. et al. (2021). Geochemical controls on the enrichment of fluorite in the mine water of the Shendong mining area China. *Chemosphere*, 284, 131388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131388>

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work

Received 27 June 2022
Accepted 7 July 2022