



## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОМ КОМПЛЕКСЕ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Научная статья

<https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-181-191>

### Химические реакции и условия минералообразования на хвостохранилищах Дальнего Востока России

В. П. Зверева<sup>1</sup> , К. Р. Фролов<sup>2</sup> , А. И. Лысенко<sup>1</sup> <sup>1</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Российская Федерация [zvereva@fegi.ru](mailto:zvereva@fegi.ru)

#### Аннотация

Касситерит-сульфидные и полиметаллические месторождения дальневосточного региона обрабатывались как открытым, так и подземным способами, что привело к появлению многочисленных горных выработок и хвостохранилищ (в период перестройки брошены без рекультивации), а также к формированию горнопромышленных техногенных систем. Сульфидная составляющая полезных ископаемых в горнопромышленной техногенной системе подвергается гипергенным и техногенным процессам (реакциям окисления и гидролиза). В результате формируются высококонцентрированные техногенные воды, из которых выпадают минералы из различных классов. В связи с этим сформулирована цель данной работы – показать возможность кристаллизации техногенных минералов из микропоровых растворов техногенных вод. При достижении данной цели решались следующие задачи: показать возможные реакции окисления и гидролиза техногенного минералообразования на хвостохранилищах; выявить Eh-pH параметры их выпадения из высококонцентрированных растворов; определить их возможные ассоциации. Исследования проведены с помощью натурных наблюдений и программного комплекса «Селектор». Полученные результаты позволяют продемонстрировать возможные химические реакции и физико-химические условия формирования минералов: Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Mg, Al и Ca из различных классов: оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов. В статье впервые показаны реакции кристаллизации вторичных минералов (37 наименований) и их физико-химические условия. Установлено, что в интервале положительных температур кристаллизуются вторичные минералы: ярозит, питтит, сидерит, тенорит, познякит, антлерит и ктенасит, а в криогенных условиях: скородит, халькантит, брошантит, церуссит, старкеит, эпсомит и ростит. Все остальные минералы, возможность выпадения которых показана в статье, кристаллизуются во всем рассматриваемом интервале – от –25 до +45 °С. Натурные наблюдения и полученные при моделировании данные по формированию техногенных вод и кристаллизации вторичных минералов на поверхности и в толще хвостов обогащения на хвостохранилищах Дальнего Востока позволили показать высокую активность техногенных процессов. Так как хвостохранилища не рекультивированы, то процесс загрязнения окружающей среды, включая гидросферу, продлится на многие десятилетия.

#### Ключевые слова

горное дело, полезные ископаемые, обогащение, отходы, хвостохранилище, техногенные минералы, гипергенные минералы, сульфиды, ассоциация (associare), парагенезис, шламовые и дренажные воды

#### Для цитирования

Zvereva V. P., Frolov K. R., Lysenko A. I. Chemical reactions and conditions of mineral formation at tailings storage facilities of the Russian Far East. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2021;6(3):181–191. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-181-191>

## SAFETY IN MINING AND PROCESSING INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Research article

### Chemical reactions and conditions of mineral formation at tailings storage facilities of the Russian Far East

V. P. Zvereva<sup>1</sup> , K. R. Frolov<sup>2</sup> , A. I. Lysenko<sup>1</sup> <sup>1</sup> Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation<sup>2</sup> Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation [zvereva@fegi.ru](mailto:zvereva@fegi.ru)

#### Abstract

Cassiterite-sulfide and polymetallic deposits of the Far Eastern Region (FER) were mined by both open-pit and underground methods. This resulted in the emerging numerous mine workings and tailings storage facilities (TSFs) (abandoned without reclamation in latest decades) and the formation of mining technogenic



mineralogical systems. Sulfide component of minerals in the mining technogenic system is subjected to hypergenic and technogenic processes (oxidation and hydrolysis reactions). As a result, highly concentrated technogenic solutions are formed, from which minerals of various classes precipitate. In this connection the purpose of this study was formulated as follows: to show the possibility of crystallization of technogenic minerals from micropore technogenic solutions. In achieving this goal the following tasks were solved: to demonstrate the possible reactions of oxidation and hydrolysis of technogenic minerals at the tailings storage facilities; to identify Eh-pH parameters of their precipitation from highly concentrated solutions; to determine their possible associations. The studies involved field observations and computations with the use of “Selector” software package. The study findings allow demonstrating possible chemical reactions and physico-chemical conditions of mineral formation for the following elements: Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Mg, Al, and Ca, including the following classes of minerals: oxides and hydroxides, sulfates, carbonates, arsenates and silicates. The paper presented for the first time the crystallization reactions of secondary minerals (37 ones) and their physico-chemical conditions. It was found that secondary minerals: jarosite, pitticite, siderite, tenorite, poznyakite, antlerite and ktenasite crystallize in the interval of positive temperatures, while scorodite, chalcantite, broshantite, cerussite, starkeyite, epsomite and rostitite originate in cryogenic conditions (below 0 °C). All other minerals, the possibility of precipitation of which was shown in the paper, crystallized in the whole considered temperature interval, from –25 °C to +45 °C. Field studies and modeling data on formation of technogenic waters (solutions) and crystallization of secondary minerals on the surface of and inside tailings at the tailings storage facilities of the Far East showed high intensity of technogenic processes. Since the tailings storage facilities were not reclaimed, the process of environmental pollution, including the hydrosphere, would last for many decades.

#### Keywords

mining, minerals, beneficiation, wastes, tailings storage facility, technogenic minerals, hypergene minerals, sulfides, association, paragenesis, slime and drainage waters

#### For citation

Zvereva V. P., Frolov K. R., Lysenko A. I. Chemical reactions and conditions of mineral formation at tailings storage facilities of the Russian Far East. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2021;6(3):181–191. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-181-191>

### Введение

В дальневосточном регионе горнорудная промышленность получала достаточно интенсивное развитие в последние 60–120 лет, что сказалось на окружающей среде региона. Касситерит-сульфидные и полиметаллические месторождения обрабатывались как открытым, так и подземным способами. Главными рудными минералами являются касситерит, халькопирит, галенит и сфалерит, но среди сульфидов к числу распространенных относятся пирит, пирротин, арсенопирит, а в Дальнегорском районе следует добавить аргентит, акантит, пираргирит и джемсонит [1, 2]. Основные извлекаемые рудные элементы: Sn, Cu, Pb, Zn, а сопутствующие: Ag, In, Bi. Известно, что из извлекаемого объема руды в концентрат уходит не более 2 %, а остальные 98 % составляют отходы обогащения, которые складываются на хвостохранилищах. В Комсомольском районе хвосты обогащения складированы на трех хвостохранилищах суммарной площадью 130,5 га и объемом 37,3 млн т, в Кавалеровском – на шести: 18 га и 49 млн т. В Дальнегорском районе находятся два хвостохранилища Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ), площадью – 825 тыс. м<sup>2</sup> и объемом отходов обогащения – 56,6 млн т и два шламохранилища Краснореченской обогатительной фабрики (КОФ): 300 тыс. м<sup>2</sup> и 6,8 млн т. В хвостах обогащения сульфиды составляют около 4 % от общего объема, а остальная часть представлена силикатными и карбонатными минералами вмещающих пород. В Комсомольском и Кавалеровском районах они состоят из кварца, хлорита, серицита, турмалина, эпидота, кальцита и т. д., а в Дальнегорском – это калиевый полевой шпат, слюды, гранаты, кальцит и др.

В состав минералов вмещающих пород входят следующие элементы: K, Na, Ca, Al, Mg и Si. В разных точках хвостохранилищ процентное содержание сульфидов и минералов вмещающих пород между собой различно и изменяется от 5 до 95 и, наоборот, от 95 до 5 %. Следует отметить, что соотношение между самими сульфидами и минералами вмещающих пород в разных точках хвостохранилищ также изменяется как в горизонтальном, так и вертикальном направлениях.

Отходы обогащения постоянно подвергаются воздействию различных климатических факторов, таких как изменение суточной и сезонной температуры, наличие осадков в виде дождя и снега. В них активно происходят гипергенные процессы в виде реакций окисления и гидролиза сульфидной составляющей, которые сопровождаются образованием серной кислоты и разрушением минералов вмещающих пород, что приводит к появлению высококонцентрированных микропоровых растворов и формированию шламовых и дренажных вод. Из них выпадает целый ряд техногенных минералов (рис. 1–4). Кислые растворы могут частично нейтрализоваться карбонатной составляющей отходов обогащения. Создание горнопромышленной техногенной системы (штольни, карьеры, канавы, расчистки и хвостохранилища) способствует переходу гипергенных процессов в техногенную стадию. Со временем техногенез может привести к полному разрушению хвостов обогащения (техногенных месторождений) и их потере.

Процесс кристаллизации техногенных минералов хорошо виден не только в подземных горных выработках, но и в карьере (см. рис. 1) повторно перерабатываемых отходов обогащения, на вертикальной

поверхности расчистки (см. рис. 2) и на поверхности хвостов обогащения (см. рис. 3, 4). В дальневосточном регионе различными минералогическими методами исследования было установлено 35 техногенных минералов Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Mg, Al, Ca из различных классов: оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов [2].

### Цели и задачи

Цель данной работы – показать возможность кристаллизации техногенных минералов из микропорных растворов шламовых и дренажных вод. При достижении данной цели решались следующие задачи: 1 – показать возможные реакции окисления и гидролиза техногенного минералообразования на хвостохранилищах; 2 – установить Eh-pH параметры их выпадения из высококонцентрированных растворов; 3 – определить их возможные ассоциации.

### Методы исследования

Моделирование является одним из методов, позволяющих рассмотреть процессы изменения сульфидсодержащих отходов обогащения при взаимодействии с кислородом и водой на хвостохранилищах, формирования дренажных вод и выпадения из них техногенных минералов. Аналогичные исследования

проводились в Намибии [3], Словакии [4], Бразилии [5] и многих других странах [6–9]. Компьютерное физико-химическое моделирование используется для решения различных экологических задач в области гидрогеохимии.

Данные исследования проведены авторами с помощью программного комплекса «Селектор» (руководитель разработки И.К. Карпов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). В программе реализован подход выпуклого программирования к минимизации равновесия в гетерогенных системах минимизацией термодинамических потенциалов. Одной из ключевых возможностей данного продукта является расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма [10]. Расчет термодинамических свойств компонентов в «Селекторе» производится в зависимости от температуры, давления и коэффициентов активности. В вычислении изотермических изменений термодинамических функций используются: уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз от температуры и давления;



Рис. 1. Техногенные образования на борту хвостохранилища (Комсомольский район)



Рис. 3. Техногенные образования на поверхности хвостохранилища (Кавалеровский район)



Рис. 2. Техногенные образования на вертикальной поверхности расчистки (хвостохранилище Кавалеровского района)



Рис. 4. Техногенные образования на поверхности хвостохранилища (Дальнегорский район)



полуэмпирические состояния газов в приведенных параметрах. Термодинамические свойства компонентов водного раствора в области до 1000 °C и 5000 бар рассчитываются по модифицированной модели НКФ (Хельгесона-Киркхена-Флауэрса) [11, 12]. Коэффициенты активности компонентов водного раствора электролита вычисляются по уравнению Дебая-Хюккеля в модификации Хельгесона [11].

Исходная термодинамическая информация (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, коэффициенты для уравнения теплоты) была взята из публикаций<sup>1</sup> [13–20]. Недостающие параметры были рассчитаны и предоставлены сотрудниками Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН В. А. Бычинским и А. А. Тупицыным.

При моделировании использовались единые термо-барометрические условия:  $T$  от  $-25$  до  $+45$  °C и  $P = 1$  атм. Рассматриваемые системы были открыты к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитан на основании работы Р. Хорна [21]. Состав 10 кг атмосферы в молях включает: Ar – 3,2, C – 0,10, N – 539,48, O – 144,85. Состав дождевой воды [22]:  $N_3^-$ ,  $N_2^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_4N_3$ ,  $HNO_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4OH$ ,  $NH_4NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $NCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar, He, Kr, Ne,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $HNO_3$  (pH = 5,66). В каждом варианте моделей в расчетах учитывались независимые компоненты: наиболее вероятные газы, растворенные частицы, а также гипогенные и гипергенные минералы. Моделирование окисления отходов обогащения проводилось в парагенезисе сульфидов и вмещающих их пород с учетом их процентного соотношения. Соотношение сульфид: вмещающая порода принималось 5:95, 10:90, 20:80, 40:60, 80:20 и 95:5. Для каждого из рассматриваемых районов было смоделировано и проанализировано более 500 вариантов моделей [23–25].

Полученные результаты позволяют продемонстрировать возможные химические реакции и физико-химические условия формирования минералов: Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Mg, Al и Ca из различных классов: оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов.

### Химические реакции и физико-химические параметры современного минералообразования на хвостохранилищах дальневосточного региона

Полученные результаты показали, что из вторичных минералов Fe на хвостохранилищах могут кристаллизоваться: гетит, гидрогетит, фиброферрит, ярозит, питтицит, сидерит и скородит. Для их появления необходимо наличие в отходах обогащения железосодержащих сульфидов: пирита, пирротина, арсенипирита или халькопирита, которые постоянно там присутствуют. Там, где реакции окисления сульфидов и кристаллизации минералов из шламовых и дренажных вод совпадают с опубликованными ранее [26], для рудничных вод здесь повторяться не будут.

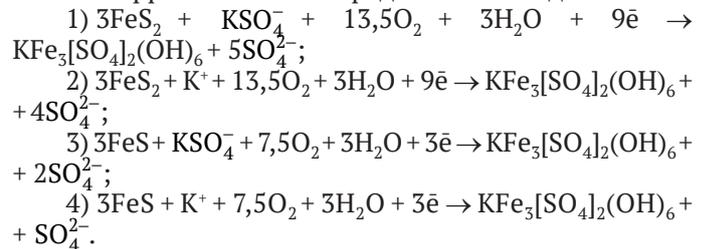
<sup>1</sup> Shock E. SUPCRT 1992–1998 Database Database. Geopig, Arizona State University. URL: <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>

Условия и Eh-pH параметры выпадения *гетита* в хвостах обогащения следующие: 0,5–0,97 В, 5,4–13,7, и 0,42–0,95 В, 5,1–13,3 (здесь и далее в скобках будут приведены Eh-pH параметры в зависимости от температурного интервала формирования, сначала для температур от  $-25$  до  $0$  °C и затем от  $0$  до  $45$  °C). Гетит встречается в ассоциации со всеми минералами, условия кристаллизации которых приводятся ниже. Он установлен во всем рассматриваемом интервале температур и практически при любых соотношениях в отходах обогащения как между сульфидами, так и с минералами вмещающих их пород.

*Гидрогетит* установлен только в отходах обогащения на старом хвостохранилище Красноярской обогатительной фабрики, где он формируется в криогенезе в интервале Eh-pH параметров от 0,6 до 0,7 В и 9,7–13,7 в парагенезисе с валентинитом, гипсом, фиброферритом, кальцитом и церусситом. Кроме того, установлен при содержании сульфидов в системе от 5 до 20 % в интервале  $35$ – $45$  °C с параметрами системы 1,06–1,07 В и 2,3–2,4, но в ассоциации с гетитом, плюмбоярозитом и фиброферритом.

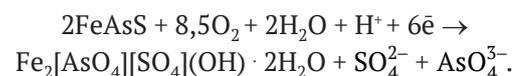
*Фиброферрит* на хвостохранилищах выпадает во всем рассматриваемом интервале температур при Eh – 0,58–1,15 В и pH – 1,3–13,7.

Для выпадения *ярозита* необходим калий, который установлен в растворе в виде ионов  $KSO_4^-$  и  $K^+$ . Следовательно, реакции его образования за счет окисления основных железосодержащих сульфидов пирита или пирротина можно представить в виде:



Он кристаллизуется в интервале положительных температур при параметрах растворов – 0,82–1,16 В и 1,1–8,0, где находится в ассоциации с гетитом, гипсом, плюмбоярозитом и адамином в отходах обогащения Pb-Zn руд ЦОФ и 3-го хвостохранилища Комсомольского района. В последнем случае в парагенезис добавляются минералы: алуноген, антлерит, ктенасит, вудвардит, питтицит, магнезит, сидерит, смитсонит, оливенит, клиноклаз, вивианит, аллофан и нонтронит.

Следующий минерал Fe – *питтицит*, для формирования которого достаточно окисления одного арсенипирита по реакции:



Он установлен в отходах обогащения 3-го хвостохранилища Комсомольского района в парагенезисе, приведенном выше для ярозита. Минерал выпадает в интервале  $15$ – $45$  °C из растворов с параметрами 0,76–0,84 В и 5,9–8,0.

Для появления *сидерита* при окислении пирита и пирротина в системе необходимо наличие кальция:



$\text{FeS}_2 + \text{CaCO}_3 + 4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$  или/и  $\text{FeS} + \text{CaCO}_3 + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$  (0,76–0,84 В и 5,85–7,98 в интервале температур 15–45 °С). Он найден в отходах обогащения 3-го хвостохранилища Комсомольского района в ассоциации с ярозитом и гипсом.

*Скородит* в отходах горнорудного производства установлен только при низких температурах от –25 до 0 °С и параметрах раствора 0,6–0,97 В, 5,3–12,5. Скородит может быть в парагенезисе с большинством минералов техногенной системы.

Среди техногенных минералов Cu на хвостохранилищах формируются: тенорит, халькантит, познякит, роуволфит, антлерит, брошантит, оливенит и клиноклаз, а при наличии в системе Cu и Zn – ктенасит, Cu и Al – вудвардит, Cu и Pb – дюфтит и байлдонит.

*Тенорит* отмечается в отходах обогащения Кавалеровского района. Он формируется в результате окисления халькопирита по реакции:  $\text{CuFeS}_2 + 5,5\text{O}_2 + \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{CuO} + \text{FeO} \cdot \text{OH} + 2\text{SO}_4^{2-}$ , в интервале положительных температур, при 0,42–0,53 В и 11,8–13,3 и соотношении сульфид : вмещающая порода 5 : 95 и 10 : 90. Он находится в парагенезисе: гетит, гипс, фиброферрит, алуноген, вудвардит, англезит, магнезит, дюфтит, аллофан и монтмориллонит.

Параметры растворов, из которых выпадает *халькантит* – 0,51–1,15 В и 1,9–13,2, в интервале от –25 до –5 °С. Он ассоциирует с гетитом, гипсом, фиброферритом, вудвардитом, роуволфитом, антлеритом, старкеитом, алуногеном, магнезитом, аллофаном и монтмориллонитом.

*Познякит* установлен при моделировании процесса окисления отходов обогащения м. Высокогорское Кавалеровского района при отсутствии в них арсенопирита, в интервале 25–35 °С, из раствора с параметрами 0,98 В и 3,9, при соотношении сульфид : вмещающая порода 80 : 20, в парагенезисе с гипсом, антлеритом, роуволфитом, фиброферритом, алуногеном и англезитом.

*Роуволфит* отмечается в интервале 0–25 °С в ассоциации с познякитом, где он выпадает из растворов с параметрами 0,98–1,1 В и 3,9–4,0. Кроме того, от установлен в интервале от –25 до 0 °С при 1,0–1,1 В и 2–4, причем в этом случае из парагенезиса исчезают познякит и антлерит, но добавляются старкеит и халькантит.

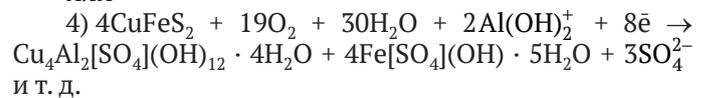
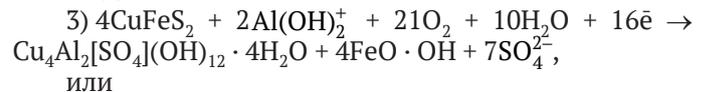
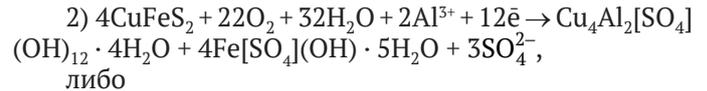
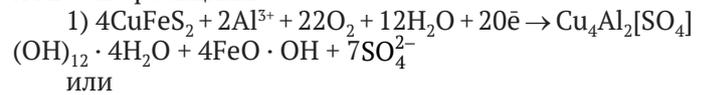
*Антлерит* в хвостах обогащения Комсомольского района находится в ассоциации с ярозитом, где он формируется при 0,78–0,84 В и 5,9–7,4, 25–45 °С, в Кавалеровском районе установлен в ассоциации с познякитом при 0,98–1,0 В и 3,4–3,9, 35–45 °С.

Для *брошантита*, который кристаллизуется на хвостохранилище ЦОФ Дальнегорского района, характерны следующие условия: температура от –25 до 0 °С, Eh-pH – 0,6–0,7 В и 9,5–13,0, соотношение сульфид : вмещающая порода 5 : 95 и 10 : 90 и парагенезис: гетит, гипс, кальцит, адамин, монтмориллонит.

*Ктенасит* кристаллизуется в отходах обогащения (3-е хвостохранилище, Комсомольский район) при окислении халькопирита и сфалерита по реакции:  $5\text{CuFeS}_2 + 5\text{ZnS} + 30,5\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 27\text{e}^- \rightarrow$

$(\text{Cu, Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{FeO} \cdot \text{OH} + 13\text{SO}_4^{2-}$ . Условия его существования: 15–20 °С, 0,76–0,77 В и 7,8–8,0, для него характерна ассоциация с ярозитом, описанная ранее.

*Вудвардит* выпадает совместно с гетитом или фиброферритом при наличии в хвостах обогащения халькопирита и ионов алюминия:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlO}_2^-$  и  $\text{AlO}^+$  по реакциям:



и т. д. Он ассоциирует практически со всеми минералами техногенного и гипергенного минералообразования, а Eh-pH параметры его кристаллизации: 0,5–1,15 В, 1,8–13,2 и 0,42–0,99 В, 4,9–13,3.

*Оливенит*, *дюфтит*, *байлдонит*, *клиноклаз* – минералы Cu из класса арсенатов, которые характерны для отходов обогащения касситерит-сульфидных руд Комсомольского и Кавалеровского районов. Химические реакции формирования оливенита, дюфтита и байлдонита приведены ранее в работе [26], а клиноклаза:  $\text{FeAsS} + 3\text{CuFeS}_2 + 18\text{O}_2 + 23\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_3[\text{AsO}_4](\text{OH})_3 + 4\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$ . Оливенит и байлдонит кристаллизуются из моделируемых растворов во всем рассматриваемом интервале температур. В криогенных условиях их параметры совпадают: 0,5–1,1 В, 2,4–13,8, а в интервале положительных температур: 0,86–1,0 В, 3,9–6,5 и 0,86–1,09 В, 2,5–6,5 соответственно. Параметры кристаллизации дюфтита в криогенезе: 0,5–1,1 В, 2,5–12,5, а в интервале 0–45 °С дюфтит и клиноклаз установлены при 0,42–1,09 В, 2,5–13,3 и 0,76–0,83 В, 6,2–8,0 соответственно. Они отмечаются в ассоциации со многими техногенными минералами.

Далее при окислении отходов обогащения рассмотрим выпадение из растворов техногенных минералов Pb: англезита, церуссита, плюмбоярозита (Pb и Fe) и Zn: адамина и смитсонита.

*Англезит* чаще отмечается в отходах обогащения полиметаллических руд. Он установлен во всем интервале температур с Eh-pH параметрами: 0,51–1,2 В, 0,9–13,2 и 0,57–1,15 В, 1,3–10,6. На хвостохранилище КОФ он встречается в ассоциации с валентинитом, гипсом и фиброферритом, а в Кавалеровском районе с гетитом, фиброферритом, вудвардитом, старкеитом, алуногеном, гипсом, халькантитом, роуволфитом, аллофаном и монтмориллонитом.

*Плюмбоярозит* установлен в моделируемых растворах окисления хвостов обогащения с параметрами: 0,7–1,2 В, 0,9–10,4, и 0,76–1,38 В, 1,1–8,0. Он присутствует в парагенезисе с большинством техногенных минералов.



*Церуссит* – карбонат и для его выпадения из раствора в системе необходим кальцит. Реакция его кристаллизации:  $PbS + CaCO_3 + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow PbCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Он отмечается в криогенных условиях в интервале от  $-25$  до  $-20$  °С, при 0,6 В и 13,4–13,7, в ассоциации: валентинит, гидрогетит, гипс, фиброферрит, на хвостохранилище КОФ, при соотношении в модели сульфид : вмещающая порода 5:95 и 10:90.

*Адамин* встречается только при наличии в отходах обогащения сфалерита и арсенопирита и установлен на хвостохранилище ЦОФ: 0,6–1,2 В, 0,9–13,0 и 0,65–1,2 В, 0,9–10,5, где он находится в парагенезисе с гетитом, гипсом, эпсомитом, брошантитом, халькантитом, англезитом и плюмбоярозитом.

*Смитсонит* установлен в моделях окисления хвостов обогащения в Комсомольском районе. Химическая реакция его кристаллизации при окислении сфалерита, но в присутствии кальцита выглядит так:  $ZnS + CaCO_3 + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow ZnCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , а условия: 0,79–0,97 В, 5,3–6,8 ( $-25$  °С), 0,75–0,84 В, 5,7–8,0. Он может ассоциировать с большинством техногенных минералов.

Единственный минерал Sb – это *валентинит*, который кристаллизуется на хвостохранилищах КОФ. Растворы имеют Eh-pH параметры: 0,56–1,1 В, 2,6–13,7 и 0,66–0,98 В, 3,7–10,0. Он находится в парагенезисе, приведенном выше для кальцита.

Так как при окислении сульфидной составляющей хвостов обогащения и появлении серной кислоты разрушаются минералы вмещающихся пород и растворы обогащены ионами Mg, Al и Ca, то правомерно написать химические реакции формирования старкеита, эпсомита, магнезита, гиббсита (гидраргиллита), алуногена, ростита, аллофана, каолинита, нонтронита, монтмориллонита, гипса и кальцита.

Химическая реакция выпадения *старкеита* из водного раствора:  $Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 4H_2O$ . Параметры раствора 0,5–1,14 В и 1,9–13,2, температурный интервал от  $-25$  до  $-5$  °С. В отходах Комсомольского района он находится в ассоциации с гипсом, алуногеном, фиброферритом, англезитом, халькантитом и нонтронитом, а в Кавалеровском следует добавить в парагенезис гетит, вудвардит, роуволфит, магнезит, оливинит, дюфтит, байлдонит, скородит, аллофан и монтмориллонит вместо нонтронита.

*Эпсомит* установлен в моделях на хвостохранилище ЦОФ при низких температурах от  $-25$  до  $-5$  °С и Eh-pH параметрах системы 0,66–1,2 В, 0,9–11,7, при наличии сульфидов более 20 %, в ассоциации: гетит, гипс, халькантит, англезит, плюмбоярозит, кальцит, адамин и монтмориллонит. Реакция его кристаллизации:  $Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

*Магнезит* из раствора выпадает по реакции:  $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3$ . Для него характерен весь рассматриваемый интервал температур и параметры растворов: 0,5–1,14 В, 1,9–13,2 и 0,42–0,86 В, 5,7–13,3. В интервале положительных температур он ассоциирует с гетитом, фиброферритом, гипсом, алуногеном, вудвардитом, смитсонитом, дюфтитом, аллофаном и монтмориллонитом, а в криогенезе добавляются: гиббсит, оливинит, байлдонит и скородит.

*Гиббсит (гидраргиллит)* может кристаллизоваться за счет разных ионов:  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO_2^-$ ,  $AlO^+$ , присутствующих в растворе шламовых и дренажных вод по реакциям:

- 1)  $Al^{3+} + H_2O + O_2 + H^+ + 3e^- \rightarrow Al(OH)_3$ ;
- 2)  $Al(OH)_2^+ + H^+ + 0,5O_2 + 2e^- \rightarrow Al(OH)_3$ ;
- 3)  $AlO_2^- + H_2O + H^+ \rightarrow Al(OH)_3$ ;
- 4)  $AlO^+ + H_2O + 0,5O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow Al(OH)_3$ .

Он установлен в отходах обогащения Комсомольского района. Параметры моделируемых растворов: 0,89–0,95 В, 5,7–6,3, в интервале от  $-25$  до  $-5$  °С и при 0,77–0,8 В, 6,5–7,4 –  $25-40$  °С. Его ассоциация совпадает с парагенезисом для магнезита.

В растворе для выпадения *алуногена* необходимы ионы, которые отмечены при формировании гиббсита. Его 4 возможные химические реакции кристаллизации:

- 1)  $2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 17H_2O \rightarrow Al_2[SO_4]_3 \cdot 17H_2O$ ;
- 2)  $2Al(OH)_2^+ + 3SO_4^{2-} + 15H_2O \rightarrow Al_2[SO_4]_3 \cdot 17H_2O + O_2 + 4e^-$ ;
- 3)  $2AlO_2^- + 3SO_4^{2-} + 17H_2O \rightarrow Al_2[SO_4]_3 \cdot 17H_2O + 2O_2 + 8e^-$ ;
- 4)  $2AlO^+ + 3SO_4^{2-} + 17H_2O \rightarrow Al_2[SO_4]_3 \cdot 17H_2O + O_2 + 4e^-$ .

Он установлен во всем рассматриваемом интервале температур: 0,7–1,15 В, 1,3–8,0 и 0,53–1,16 В, 1,3–13,2. Алуноген встречается в парагенезисе практически со всеми техногенными минералами в касситерит-сульфидных хвостах обогащения Комсомольского и Кавалеровского районов.

*Ростит* выпадает из растворов с Eh-pH параметрами 0,58–0,6 В, 11,8–12,0, в интервале температур от  $-10$  до  $-5$  °С, на хвостохранилищах Комсомольского района по следующим реакциям:

- 1)  $Al^{3+} + SO_4^{2-} + 5,5H_2O + 0,5O_2 + e^- \rightarrow Al[SO_4](OH) \cdot 5H_2O$ ;
- 2)  $Al(OH)_2^+ + SO_4^{2-} + 4,5H_2O \rightarrow Al[SO_4](OH) \cdot 5H_2O + 0,5O_2 + e^-$ ;
- 3)  $AlO_2^- + SO_4^{2-} + 5,5H_2O \rightarrow Al[SO_4](OH) \cdot 5H_2O + O_2 + 3e^-$ ;
- 4)  $AlO^+ + SO_4^{2-} + 5,5H_2O \rightarrow Al[SO_4](OH) \cdot 5H_2O + 0,5O_2 + e^-$ .

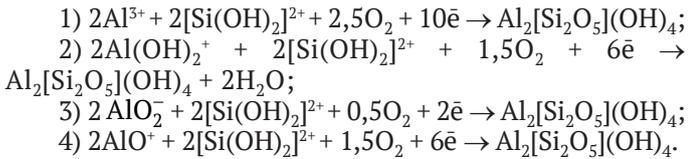
Он установлен в ассоциации: гетит, гипс, алуноген, вудвардит, старкеит, магнезит, скородит, дюфтит, миметезит, каолинит, монтмориллонит.

Для появления в системе *аллофана* кроме Al, нужен Si, который в растворе находится в виде иона  $[Si(OH)_2]^{2+}$ , следовательно, можно написать 4 реакции его кристаллизации:

- 1)  $2Al^{3+} + [Si(OH)_2]^{2+} + 7H_2O + 2O_2 + 8e^- \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ ;
- 2)  $2Al(OH)_2^+ + [Si(OH)_2]^{2+} + O_2 + 5H_2O + 4e^- \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ ;
- 3)  $2AlO_2^- + [Si(OH)_2]^{2+} + 7H_2O + e^- \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O + 0,5O_2$ ;
- 4)  $2AlO^+ + [Si(OH)_2]^{2+} + 7H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ .

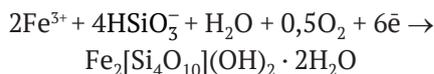
Он установлен в парагенезисе со всеми техногенными минералами, с Eh-pH параметрами моделируемых растворов: 0,5–0,95 В, 5,7–13,7 и 0,42–0,87 В, 5,4–13,3.

*Каолинит* из раствора может выпасть по 4 следующим реакциям:

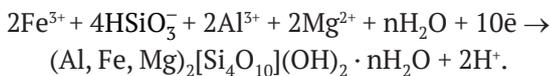


Условия его формирования: из раствора 0,59–0,73 В, 7,9–12,3, в интервале температур от –10 до +45 °С, он отмечается в ассоциации с большинством техногенных минералов в Комсомольском и Кавалеровском районах.

Другие минералы из класса силикатов, которые установлены при окислении хвостов обогащения: *нонтронит* и *монтмориллонит*. Для их кристаллизации в растворе необходимы ионы Fe и Si. Химическая реакция формирования нонтронита:



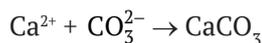
и монтмориллонита:



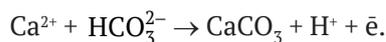
Параметры растворов, при которых выпадает нонтронит: 0,79–1,15 В, и 0,75–1,15 В, в интервале pH 1,3–8,0, а для – монтмориллонита: 0,5–1,1 В, 2,7–13,9 и 0,42–1,0 В, 3,3–13,3. Нонтронит характерен для хвостов обогащения Комсомольского, а монтмориллонит – Кавалеровского и Дальнегорского (ЦОФ) районов. Они присутствуют в парагенезисе с большинством рассматриваемых минералов.

*Гипс* – один из наиболее распространенных минералов в горнопромышленных техногенных системах дальневосточного региона. Он может находиться в парагенезисе со всеми минералами. Реакция его формирования:  $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , а условия выпадения: 0,5–1,2 В, 0,9–13,9 и 0,57–1,16 В, 1,1–11,6.

*Кальцит* может кристаллизоваться по следующим реакциям:



или



Он отмечается только в отходах обогащения хвостохранилищ Дальнегорского района, где на ЦОФ находится в ассоциации: гетит, гипс, брошантит, адамин, монтмориллонит, а на КОФ: валентинит, гетит, гидрогетит, гипс, фиброферрит, церуссит. Параметры растворов его формирования: 0,56–0,77 В, 8,3–13,7 и 0,66–0,76 В, 7,1–9,6.

### Заключение

Использование программного комплекса «Селектор» позволило рассмотреть процессы современного минералообразования в хвостах обогащения и написать реакции их кристаллизации; показать физико-химические условия: Eh–pH параметры и температурные интервалы существования; установить их парагенезис и ионный состав растворов.

В числе основных ионов элементов сульфидных руд в составе шламовых и дренажных вод установлены:  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CuOH^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $PbOH^+$ ,  $Pb(SO_4)_2^{2-}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $ZnO_2^{2-}$ ,  $ZnOH^+$ ,  $Zn(SO_4)_2^{2-}$ ,  $As^{5+}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $Sb(OH)_2^+$ ,  $SbO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ , а вмещающих оруденение пород:  $Ca^{2+}$ ,  $CaOH^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,

$Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO_2^-$ ,  $AlO^+$ ,  $[Si(OH)_2]^{2+}$ , многие из которых токсичны [27, 28].

Показана возможность выпадения на хвостохранилищах из техногенных вод 37 вторичных минералов Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, K, Ca, Mg и Al из классов: оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов. Окисление сульфидной составляющей отходов обогащения приводит к кристаллизации вторичных минералов Fe: гетита, гидрогетита, фиброферрита, ярозита, питтицита, сидерита и скородита. Среди минералов Cu установлены: тенорит, халькантит, познякит, роуволфит, антлерит, брошантит, оливенит и клиноклаз, а совместно с Zn – ктенасит, Al – вудвардит, Pb – дюфтит и байлдонит. К числу вторичных минералов Pb относятся англезит и церуссит, при наличии Fe формируется плюмбоярозит. Среди гипергенных минералов Zn установлены адамин и смитсонит. Единственным минералом Sb является валентинит. При воздействии сернокислых растворов, окисляющихся сульфидов на вмещающие породы хвостов обогащения выпадают из техногенных вод вторичные минералы: Mg – старкеит, эпсомит и магнезит, Al – гиббсит, ростит, алуноген, аллофан и каолинит, Ca – гипс и кальцит. Наличие в высококонцентрированном растворе техногенных вод Fe или его совместно с Al и Mg приводит к формированию силикатов нонтронита или монтмориллонита

Установлено, что в интервале положительных температур кристаллизуются вторичные минералы: ярозит, питтицит, сидерит, тенорит, познякит, антлерит и ктенасит, а в криогенных условиях: скородит, халькантит, брошантит, церуссит, старкеит, эпсомит и ростит. Все остальные минералы, возможность выпадения которых показана в статье, кристаллизуются во всем рассматриваемом интервале – от –25 до +45 °С.

Полученные данные являются важным вкладом в минералогии гипергенных и техногенных процессов и экологическое состояние окружающей среды в дальневосточном регионе. Параметр pH шламовых и дренажных вод изменяется от сильно кислых до сильно щелочных. После выпадения техногенных минералов, суммарная масса которых достигает 230 г, концентрация рудных элементов в растворе может составлять до 340 г/л.

Натурные наблюдения [1, 2] и полученные при моделировании данные по формированию техногенных вод и кристаллизации вторичных минералов на поверхности и в толще хвостов обогащения на хвостохранилищах Дальнего Востока позволили показать высокую активность техногенных процессов. Установлено, что превышение фоновых показателей по содержанию как элементов сульфидных руд, так и вмещающих их пород, в шламовых и дренажных водах достигает десятков тысяч раз. Следовательно, уже на протяжении столетия хвостохранилища приводят к загрязнению окружающей среды и гидросферы<sup>2</sup> [29–31], но так как они не рекультивированы, то этот процесс продлится далее на многие десятилетия.

<sup>2</sup> Уланова Д. И. Силинка принесла опасные солями пещи. Тихоокеанская Звезда. 2011. 30 августа. URL: [https://toz.su/newspaper/chp/silinka\\_prinesla\\_opasnye\\_soli/](https://toz.su/newspaper/chp/silinka_prinesla_opasnye_soli/)



### Список литературы

1. Булавко Н. В. *Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье)*: Монография. Владивосток: Дальневосточное книжное издательство; 2000. 219 с.
2. Зверева В. П. *Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока*. Монография. Владивосток: Дальнаука; 2008. 165 с.
3. Križani I., Andráš P., Šlesárová A. Percolation modelling of the dump and settling pit sediment at the Banská Štiavnica ore-field (Western Carpathians, Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2009; 4(1):109–125.
4. Schwartz M. O. Numerical modelling of groundwater vulnerability: The example Namibia. *Environmental Geology*. 2006;50(2):237–249. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0204-6>
5. Fernandes H. M., Franklin M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Pocos de Caldas-Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001;54(1):5–25. [https://doi.org/10.1016/s0265-931x\(00\)00163-6](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00163-6)
6. Aryafar A., Ardejani F. D. Verification of numerical modeling results using analytical solution for oxygen diffusion process in sulfide waste dump. In: *4<sup>th</sup> WSEAS/IASME International Conference on Dynamical Systems and Control*. Abstracts. Athens: World Scientific and Engineering ACAD and SOC; 2008. P. 25–29.
7. Puura E., Neretnieks I., Kirsimäe K. Atmospheric oxidation of the pyrite waste rock in Maardu, Estonia. 1 field study and modeling, *Environmental Geology*. 1999;39:1–19. <https://doi.org/10.1007/s002540050432>
8. Fernandes H. M., Franklin M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Pocos de Caldas-Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001;54(1):5–25. [https://doi.org/10.1016/s0265-931x\(00\)00163-6](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00163-6)
9. Wunderly M. D., Blowes D. W., Frind E. O., Ptacek C. J. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*. 1996;32(10):3173–3187. <https://doi.org/10.1029/96WR02105>
10. Чудненко К. В. *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*. Монография. Новосибирск: Гео; 2010. 287 с.
11. Helgeson H. C., Kirkham D. H., Flowers G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. *American Journal of Science*. 1981;281(10):1249–1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>
12. Tanger J. C., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*. 1988;288(1):19–98. <https://doi.org/10.2475/ajs.288.1.19>
13. Карпов И. К., Киселёв А. И., Летников Ф. А. *Моделирование природного минералообразования на ЭВМ*. Монография. М.: Недра; 1976. 255 с.
14. Johnson J. V., Oelkers E. H., Helgeson H. C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0–1000 °C. *Computers & Geosciences*. 1992; 18(7): 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
15. Kulik D. I. Dmitrieva S. V., Chudnenko K. V. et al. *User's manual for Selector-A*. Monograph. Brooklyn-Kiev; 1997. 270 p.
16. Еремин О. В. Расчёт стандартных потенциалов Гиббса для комплексных сульфатов. В: *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: материалы II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана*. Тез. докл. Чита: Экспресс; 2008. С. 98–99.
17. Еремин О. В., Винниченко С. В., Юргенсон Г. А. Оценка стандартных потенциалов Гиббса сульфатов меди при помощи задач линейного программирования. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*. 2006;(1):19–20.
18. Савченко А. В. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов на некоторых геохимических барьерах. [Дис. ... канд. хим. наук]. Владивосток; 2007. 193 с.
19. Charykova M. V., Krivovichev V. G., Depmeier B. Thermodynamic of arsenates, selenites and sulfates in the weathering zone of sulfide ores. I. Thermodynamic constants at standard conditions. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*. 2009;138(6):105–117.
20. Yeriomin O. V. Calculation of standard thermodynamic potentials for Na-zeolites with the use of linear programming problems. *International Journal of Geosciences*. 2011;2(3):227–230. <https://doi.org/10.4236/ijg.2011.23024>
21. Хорн Р. *Морская химия*: Монография. М.: Мир; 1972. 398 с.
22. Карпов И. К. *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*: Монография. Новосибирск: Наука; 1981. 247 с.
23. Зверева В. П., Костина А. М., Лысенко А. И. Происхождение гипергенных и техногенных минералов в горнопромышленных техногенных системах (на примере Дальнегорского района, Примор-



рье). *Записки Российского Минералогического Общества*. 2019;148(2):50–60. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.03>

24. Zvereva V., Frolov K. Komsomol'sk Tin Ore District Mining Industrial System and Parameters of Hypergene and Technogenic Mineral Formation Therein (Far East of Russia). *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90:2552–2562. <https://doi.org/10.1134/S1070363220130046>

25. Zvereva V., Lysenko A., Frolov K. Modern minerals formation genesis in kavalerovsky tin-ore district technogenic system (Primorsky Krai). *Minerals*. 2020;10(2):91. <https://doi.org/10.3390/min10020091>

26. Зверева В. П., Лысенко А. И. Реакции и физико-химические параметры кристаллизации гипергенных и техногенных минералов из рудничных вод на месторождениях Дальнего Востока. *Экологическая химия*. 2021;30(3):159–164.

27. Zvereva V. P., Krupskaya L. T. Anthropogenic waters in the Komsomolsk, Kavalerovskii, and Dalnegorsk mining areas of the Far East and their impact on the hydrosphere. *Russian Journal of General Chemistry*. 2012;82:2244–2252. <https://doi.org/10.1134/S1070363212130105>

28. Zvereva V. P. Impact of technogenic wastewaters of Kavalerovskii and Dalnegorskii mining districts on the hydrosphere of Primorsky Krai. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(13):2808–2817. <https://doi.org/10.1134/S1070363219130115>

29. Лазарев Н. В., Гадаскина И. Д. (ред.) *Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей*. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том III. Неорганические и элементарорганические соединения. Л.: Химия; 1977. С 332–333.

30. Филов В. А. (ред.) *Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп*: Справочник. Л.: Химия; 1989. С. 250–255.

31. Zvereva V. P., Krupskaya L. T., Malyuk Ya. N. The influence of Karamkenskoe deposit tailing dump on the region hydrosphere and the dump recultivation (Magadan Region). *Russian Journal of General Chemistry*. 2013;83:2694–2700. <https://doi.org/10.1134/S107036321313015X>

## References

1. Bulavko N. V. *Mineralogy of skarn deposits of the Dalnegorsk ore field (Primorye)*. Monograph. Vladivostok: Far Eastern Book Publisher; 2000. 219 p. (In Russ.)

2. Zvereva V. P. *Ecological impacts of hypergene processes at tin the deposits of the Far East*. Monograph. Vladivostok: Dalnauka; 2008. 165 p. (In Russ.)

3. Križáni I., Andráš P., Šlesárová A. Percolation modelling of the dump and settling pit sediment at the Banská Štiavnica ore-field (Western Carpathians, Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2009; 4(1):109–125.

4. Schwartz M. O. Numerical modelling of groundwater vulnerability: The example Namibia. *Environmental Geology*. 2006;50(2):237–249. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0204-6>

5. Fernandes H. M., Franklin M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Pocos de Caldas-Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001;54(1):5–25. [https://doi.org/10.1016/s0265-931x\(00\)00163-6](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00163-6)

6. Aryafar A., Ardejani F. D. Verification of numerical modeling results using analytical solution for oxygen diffusion process in sulfide waste dump. In: *4<sup>th</sup> WSEAS/IASME International Conference on Dynamical Systems and Control*. Abstracts. Athens: World Scientific and Engineering ACAD and SOC; 2008. P. 25–29.

7. Puura E., I. Neretnieks I., Kirsimae K. Atmospheric oxidation of the pyrite waste rock in Maardu, Estonia. 1 field study and modeling. *Environmental Geology*. 1999;39:1–19. <https://doi.org/10.1007/s002540050432>

8. Fernandes H. M., Franklin M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Pocos de Caldas-Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001;54(1):5–25. [https://doi.org/10.1016/s0265-931x\(00\)00163-6](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00163-6)

9. Wunderly M. D., Blowes D. W., Frind E. O., Ptacek C. J. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*. 1996;32(10):3173–3187. <https://doi.org/10.1029/96WR02105>

10. Chudnenko K. V. *Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, and applications*. Monograph. Novosibirsk: Geo Publ.; 2010. 287 p. (In Russ.)

11. Helgeson H. C., Kirkham D. H., Flowers G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. *American Journal of Science*. 1981;281(10):1249–1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>

12. Tanger J. C., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*. 1988;288(1):19–98. <https://doi.org/10.2475/ajs.288.1.19>

13. Karpov I. K., Kiselev A. I., Letnikov F. A. *Computer modeling of natural mineral formation*. Monograph. Moscow: Nedra Publ.; 1976. 255 p. (In Russ.)



14. Johnson J. V., Oelkers E. H., Helgeson H. C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0–1000 °C. *Computers & Geosciences*. 1992; 18(7): 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
15. Kulik D. I., Dmitrieva S. V., Chudnenko K. V. et al. *User's manual for Selector-A*. Monograph. Brooklyn-Kiev; 1997. 270 p.
16. Eremin O. V. Calculation of standard Gibbs potentials for complex sulfates. In: *Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining areas. Recent mineral formation: Proceedings of the II All-Russian Symposium with international participation and VIII All-Russian readings in memory of Academician A.E. Fersman. Book of abstracts*. Chita: Express Publ.; 2008. Pp. 98–99 (In Russ.)
17. Yeremin O. V., Vinnichenko S. V., Yurgenson G. A. Estimation of standard Gibbs potentials of copper sulfates by means of linear programming techniques. *Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN*. 2006;(1):19–20. (In Russ.)
18. Savchenko A. V. *Physico-chemical modeling of the behavior of minor elements on some geochemical barriers*. [PhD thesis in Chemistry]. Vladivostok: 2007; 193 p. (In Russ.)
19. Charykova M. V., Krivovichev V. G., Depmeier B. Thermodynamic of arsenates, selenites and sulfates in the weathering zone of sulfide ores. I. Thermodynamic constants at standard conditions. *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva / Proceedings of the Russian Mineralogical Society*. 2009;138(6):105–117.
20. Yeriomin O. V. Calculation of standard thermodynamic potentials for Na-zeolites with the use of linear programming problems. *International Journal of Geosciences*. 2011;2(3):227–230. <https://doi.org/10.4236/ijg.2011.23024>
21. Horn R. *Marine chemistry*. Monograph. Moscow: Mir Publ., 1972, 398 p. (In Russ.)
22. Karpov I. K. *Computer physico-chemical modeling in geochemistry*. Monograph. Novosibirsk: Nauka Publ.; 1981. 247 p. (In Russ.)
23. Zvereva V. P., Kostina A. M., Lysenko A. I. Origin of hypergene and technogene minerals in mining technogene systems (a case study of the Dalnegorsk region, Primorye). *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva = Proceedings of the Russian Mineralogical Society*. 2019;148(2):50–60. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.03>
24. Zvereva V., Frolov K. Komsomol'sk Tin Ore District Mining Industrial System and Parameters of Hypergene and Technogenic Mineral Formation Therein (Far East of Russia). *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90:2552–2562. <https://doi.org/10.1134/S1070363220130046>
25. Zvereva V., Lysenko A., Frolov K. Modern minerals formation genesis in kavalеровский tin-ore district technogenic system (Primorsky Krai). *Minerals*. 2020;10(2):91. <https://doi.org/10.3390/min10020091>
26. Zvereva V. P., Lysenko A. I. Chemical reactions and conditions of crystallization of man-generic minerals from miner water at deposits of the Far East. *Journal of Ecological Chemistry*. 2021;30(3):159–164. (In Russ.)
27. Zvereva V. P., Krupskaya L. T. Anthropogenic waters in the Komsomolsk, Kavalеровский, and Dalnegorsk mining areas of the Far East and their impact on the hydrosphere. *Russian Journal of General Chemistry*. 2012;82:2244–2252. <https://doi.org/10.1134/S1070363212130105>
28. Zvereva V. P. Impact of technogenic wastewaters of Kavalеровский and Dalnegorskii mining districts on the hydrosphere of Primorsky Krai. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(13):2808–2817. <https://doi.org/10.1134/S1070363219130115>
29. Lazarev N. V., Gadaskina I. D. (eds.). Hazardous Substances in Industry. Handbook for chemists, engineers and doctors]. 7th edition, amended. In three volumes. Volume III: Inorganic and organometallic compounds. Leningrad: Khimiya Publ.; 1977. Pp. 332–333. (In Russ.)
30. Filov V. A. (ed.). *Harmful chemical substances. Inorganic compounds of V-VIII groups*. Handbook. Leningrad: Khimiya Publ.; 1989. Pp. 250–255. (In Russ.)
31. Zvereva V. P., Krupskaya L. T., Malyuk Ya. N. The influence of Karamkenskoe deposit tailing dump on the region hydrosphere and the dump recultivation (Magadan Region). *Russian Journal of General Chemistry*. 2013;83:2694–2700. <https://doi.org/10.1134/S107036321313015X>

### Информация об авторах

**Валентина Павловна Зверева** – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Лаборатория геохимии гипергенных процессов, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация; ORCID [0000-0001-8288-0993](https://orcid.org/0000-0001-8288-0993), Scopus ID [14628094500](https://scopus.com/authorid/14628094500), ResearcherID [D-6017-2014](https://orcid.org/D-6017-2014); e-mail: [zvereva@fegi.ru](mailto:zvereva@fegi.ru)

**Константин Русланович Фролов** – кандидат химических наук, старший преподаватель, Базовая кафедра химических и ресурсосберегающих технологий, Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Российская Федерация; ORCID [0000-0002-6122-2980](https://orcid.org/0000-0002-6122-2980), Scopus ID [55570105700](https://scopus.com/authorid/55570105700), ResearcherID [Q-1471-2016](https://orcid.org/Q-1471-2016); e-mail: [frolov.kr@dvfu.ru](mailto:frolov.kr@dvfu.ru)



**Анастасия Игоревна Лысенко** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Лаборатория геохимии гипергенных процессов, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация; ORCID [0000-0002-6439-0736](https://orcid.org/0000-0002-6439-0736), Scopus ID [55569808000](https://scopus.com/authorid/55569808000); e-mail: [zvereva@fegi.ru](mailto:zvereva@fegi.ru)

#### Information about the authors

**Valentina P. Zvereva** – Dr. Sci. (Geol. and Min.), Chief Researcher, Laboratory of Hypergene Processes Geochemistry, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; ORCID [0000-0001-8288-0993](https://orcid.org/0000-0001-8288-0993), Scopus ID [14628094500](https://scopus.com/authorid/14628094500), ResearcherID [D-6017-2014](https://orcid.org/D-6017-2014); e-mail: [zvereva@fegi.ru](mailto:zvereva@fegi.ru)

**Konstantin R. Frolov** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Petroleum Technology and Petrochemicals, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation; ORCID [0000-0002-6122-2980](https://orcid.org/0000-0002-6122-2980), Scopus ID [55570105700](https://scopus.com/authorid/55570105700), ResearcherID [Q-1471-2016](https://orcid.org/Q-1471-2016); e-mail: [frolov.kr@dvfu.ru](mailto:frolov.kr@dvfu.ru)

**Anastasiya I. Lysenko** – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Hypergene Processes Geochemistry, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; ORCID [0000-0002-6439-0736](https://orcid.org/0000-0002-6439-0736), Scopus ID [55569808000](https://scopus.com/authorid/55569808000); e-mail: [lion8888@inbox.ru](mailto:lion8888@inbox.ru)

Поступила в редакцию 26.07.2021

Поступила после рецензирования 20.08.2021

Принята к публикации 15.09.2021

Received 26.07.2021

Revised 20.08.2021

Accepted 15.09.2021