



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОМ КОМПЛЕКСЕ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Научная статья



<https://doi.org/10.17073/2500-0632-2022-3-203-215>

УДК 504.4.054:622+553.45(571.62)+004.94

Формирование рудничных вод в Дальневосточном регионе России и их влияние на экосферу и здоровье населения

В.П. Зверева¹   , К.Р. Фролов²  , А.И. Лысенко¹  

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

² Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Российская Федерация

 zvereva@fegi.ru

Аннотация

Длительное развитие горнорудной промышленности в Комсомольском, Кавалеровском и Дальнегорском районах Дальнего Востока России позволило сформироваться крупномасштабным горно-промышленным техногенным системам. В период перестройки работа горнопромышленного производства была приостановлена, а горные выработки (карьеры, штольни) и хвостохранилища не подвергались какой-либо консервации или рекультивации. В настоящее время работает только борная и свинцово-цинковая промышленность в Дальнегорском районе. Цель данной статьи – оценить состав рудничных вод, показать условия их формирования, наличие ионов и молекул различных элементов и установить параметры кристаллизации из них ряда гипергенных природных и техногенных минералов. В публикации приведена гидрохимическая характеристика рудничных вод в горнопромышленных техногенных системах олово-сульфидных, медно-оловянных, олово-полиметаллических и полиметаллических месторождений, показаны условия их формирования и негативное воздействие на гидросферу, а также здоровье людей, проживающих в данных районах. Исследования процессов окисления сульфидов и формирования рудничных вод выполнены методом физико-химического моделирования с использованием программного комплекса «Селектор». В широком интервале температур (от –25 до +45 °С) установлены Eh–рН параметры растворов, их состав в отношении устойчивых водных частиц (комплексных соединений и простых ионов), парагенетические ассоциации (парагенезисы) осаждающихся гипергенных минералов в зависимости от первичного состава руд и вмещающих пород. Установлено, что моделируемые микропоровые растворы, формирующие рудничные воды, имеют широкий спектр Eh–рН параметров: Eh от 0,55 до 1,24 В и рН от 0,3 до 13,8. Из них кристаллизуются техногенные минералы Fe, Cu, Zn, Pb и Sb из классов оксидов и гидроксидов, сульфатов и арсенатов. Высококонцентрированные рудничные воды до и после осаждения из них техногенных минералов, масса которых составляет сотни грамм, попадают в гидросферу. Полученные моделированием растворы содержат все элементы сульфидных руд: Cu, Zn, Pb, Fe, Ag, As, Sb и S, а их концентрации в форме водных частиц достигают десятков грамм, причем в криогенных условиях они на порядок и два выше за счет кристаллизации льда. Формы миграции элементов зависят от температурного режима. Показано отрицательное воздействие рудничных вод на гидросферу региона и здоровье населения, проживающего в нем. Установлено, что в рассматриваемых районах отмечается тенденция роста практически всех видов болезней в два раза как у взрослых, так и у детей, причем заболеваемость детского населения практически по всем рассматриваемым болезням значительно выше, чем у взрослых.

Ключевые слова

рудничные шламовые и дренажные воды, физико-химическое моделирование, сульфидные минералы, гипергенез, техногенез, гипергенные природные минералы, техногенные минералы, хвосты обогащения, парагенетические ассоциации, токсикант, заболеваемость, Дальний Восток

Для цитирования

Zvereva V.P., Frolov K.R., Lysenko A.I. Formation of mine drainage in the Far Eastern region and its impact on the ecosystem and public health. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2022;7(3):203–215. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2022-3-203-215>



SAFETY IN MINING AND PROCESSING INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Research paper

Formation of mine drainage in the Far Eastern region and its impact on the ecosystem and public healthV.P. Zvereva¹  , K.R. Frolov²  , A.I. Lysenko¹  ¹ Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation² Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation zvereva@fegi.ru**Abstract**

The long-term development of the mining industry in the Komsomolsky, Kavalеровsky and Dalnegorsky districts of the Far East of Russia caused origination of large-scale mining technogenic systems. During the period of so-called “perestroika”, mining production in the region was suspended, while mine workings (pits, adits) and tailings dumps were not subjected to any kind of preservation or reclamation. Only the boron and lead-zinc mining sectors in the Dalnegorsk district are currently in operation. The purpose of this paper is to assess the composition of mine waters, reveal the conditions of their formation, the presence of various aqueous species (coordination compounds and ions) of different elements and establish the parameters of precipitation of a number of hypergenic natural and technogenic minerals from these waters. This paper provides the hydrochemical characteristics of mine waters in the mining technogenic systems of tin-sulfide, copper-tin, tin-polymetallic, and polymetallic deposits, indicates the conditions of their formation and describes the adverse impact on the hydrosphere, as well as on human health in these districts. The studies of sulfide oxidation and mine water formation processes were carried out by the method of physicochemical simulation involving the use of the Selektor software package. The Eh–pH parameters of solutions, their composition with respect to stable aqueous species (complex compounds and simple ions), paragenetic associations (paragenesis) of precipitating hypergenic minerals with respect to the primary composition of ores and host rocks were established in a wide temperature range (from –25 to +45 °C). It has been established that the simulated micropore solutions participating in the formation of mine waters exhibit a wide range of Eh–pH parameters: Eh from 0.55 to 1.24 V and pH from 0.3 to 13.8. The technogenic minerals Fe, Cu, Zn, Pb and Sb belonging to oxide and hydroxide, sulphate, and arsenate classes are precipitated from them. Mine waters of high concentration, prior to and after the precipitation of technogenic minerals (weight of which reaches the hundreds of grams), are released into the hydrosphere. The simulated solutions contain all the elements of sulfide ores: Cu, Zn, Pb, Fe, Ag, As, Sb and S, whereas their concentrations in the form of aqueous species reach the tens of grams, while under cryogenic conditions the concentrations are by one or two orders of magnitude higher as a result of ice formation. The forms of migration of the elements depend on the temperature conditions. The negative impact of mine waters on the region hydrosphere and human health was demonstrated. In the districts under consideration, obvious trend of increasing morbidity (for almost all types of diseases) by 2 times both in adults and in children as compared to other Far Eastern regions was revealed. In addition, the morbidity of the child population for almost all the diseases under consideration proved much higher than in adults.

Keywords

mine slurry and drainage water, physicochemical simulation, sulfide minerals, hypergenesis, technogenesis, hypergenic natural minerals, technogenic minerals, processing tailings, paragenetic associations, toxicant, morbidity, Far East

For citation

Zvereva V.P., Frolov K.R., Lysenko A.I. Formation of mine drainage in the Far Eastern region and its impact on the ecosystem and public health. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2022;7(3):203–215. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2022-3-203-215>

Введение

Горнорудная промышленность в Комсомольском, Кавалеровском и Дальнегорском районах Дальнего Востока развивалась от 70 до 120 лет. Здесь разрабатывались касситерит-сульфидные, касситерит-силикатные и полиметаллические месторождения, из руд которых извлекались Sn, Cu, Pb и Zn. Во время перестройки – с 1996 по 2000 год месторождения и фабрики в Комсомольском, Кавалеровском и Дальнегорском районах (Краснореченская обогатительная фабрика) были закрыты. В настоящее время извлекаются только полиметаллические руды (Дальнегорский район), которые перерабатываются на Центральной обогати-

тельной фабрике. Основными сульфидными минералами в рассматриваемых районах являются: пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит и сфалерит. Разработка месторождений выполнялась как открытым, так и подземным способом, что привело к увеличению доступа агентов выветривания (вода, кислород и др.).

Активизация гипергенных процессов в подземных горных выработках (штольнях) способствует формированию рудничных вод с высокой концентрацией элементов сульфидных руд: Cu, Zn, Pb, Fe, As, Sb и S. Исследования состава техногенных вод и их влияния на природные воды проводились как в России, так и за



рубежом. Многими авторами показано их негативное воздействие на природные воды в Комсомольском, Кавалеровском [1–3] и Дальнегорском районах [2–4] Дальнего Востока, в Кемеровской области [5], на Урале [6], и в мире: Новой Зеландии [7], Америке [8, 9], Турции [10], Испании [11], Аргентине [12].

Изучение химического состава рудничных вод авторами проводилось в период с 2001 по 2019 г. методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе марки Plasmaquant-110 (табл.). В Комсомольском районе в рудничных водах м. Фестивальное (медно-оловянные руды) концентрация Cu достигает 153 мг/л,

Таблица

Химическая характеристика рудничных вод, мг/л

Место отбора пробы, год	Cu	Pb	Zn	Fe	As
Комсомольский район					
1. м. Перевальное, 2002	36,600	1,320	77,500	71,400	0,130
2. м. Фестивальное, 2004	153,000	0,002	24,970	14,800	0,200
3. м. Перевальное, 2004	48,300	1,200	60,100	32,200	0,600
4. м. Фестивальное, 2010	46,510	0,013	10,230	17,430	0,003
5. м. Перевальное, 2010	16,150	1,560	25,64	42,300	0,187
6. м. Фестивальное, 2015	85,152	0,034	10,510	5,730	0,120
7. м. Перевальное, 2015	2,080	0,054	4,480	2,580	0,299
Кавалеровский район					
8. м. Высокогорское, 2008	0,032	0,003	0,175	0,410	0,002
9. м. Дубровское, 2008*	0,222	0,001	4,314	0,080	0,002
10. м. Дубровское, 2008**	0,110	0,002	2,290	0,830	0,002
11. м. Высокогорское, 2009	0,012	0,001	0,120	0,230	0,001
12. м. Дубровское, 2010*	0,250	0,002	2,970	1,080	0,003
13. м. Дубровское, 2010**	0,361	0,003	2,090	5,770	0,002
14. м. Высокогорское, 2010	0,420	0,001	0,530	0,770	0,001
15. м. Дубровское, 2011	0,450	0,001	2,010	2,970	0,012
16. м. Дубровское, 2012	0,687	0,011	2,440	3,190	0,019
17. м. Дубровское, 2013	0,159	0,001	2,700	0,550	0,003
18. м. Дубровское, 2014	0,081	0,001	1,512	1,323	0,009
19. м. Дубровское, 2015	0,482	0,007	2,725	3,625	0,009
20. м. Дубровское, 2016	0,160	0,001	50,460	3,210	0,018
21. м. Дубровское, 2017	0,166	0,001	1,748	0,713	0,002
22. м. Дубровское, 2018	0,067	0,004	1,971	0,020	0,001
23. м. Дубровское, 2019	0,034	0,001	0,749	0,017	0,001
24. м. Дубровское, 2021	0,053	0,001	1,161	0,005	0,001
Дальнегорский район					
25. Рудник Советский, 2001	0,001	0,123	0,216	0,593	0,023
26. Рудник Советский, 2003	0,015	0,200	0,614	0,918	0,018
27. Рудник Советский, 2006*	0,011	0,584	1,281	2,895	0,056
28. Рудник Советский, 2006**	0,003	0,262	0,687	1,252	0,029
29. Рудник Советский, 2007	0,008	1,033	0,937	9,309	0,033
30. Рудник Советский, 2010	0,002	0,121	0,390	0,330	0,015
31. Рудник Советский, 2011	0,114	5,350	9,790	27,222	0,041
32. Рудник Советский, 2012**	0,004	0,246	0,532	0,938	0,030
33. Рудник Советский, 2013**	0,004	0,085	0,650	1,080	0,026
34. Рудник Советский, 2014***	0,014	0,447	1,208	2,148	0,034
35. м. Краснореченское, 2015	0,031	0,076	0,001	2,928	0,006
36. Рудник Советский, 2016	0,189	0,920	0,040	0,350	0,614
37. Рудник Советский, 2017	0,001	0,034	0,131	0,036	0,011
38. Рудник Советский, 2018	0,001	0,041	0,273	0,026	0,009
39. Рудник Советский, 2019	0,001	0,016	0,156	0,004	0,010
40. Рудник Советский, 2020	0,001	0,013	0,134	0,004	0,016
41. Рудник Советский, 2021	0,001	0,107	0,066	0,002	0,002

Примечания: м. – месторождение, * – пробы отбирались летом, если в этом году отбор проходил многократно: ** – пробы отбирались осенью, *** – пробы отбирались весной. Содержание S в рудничных водах Кавалеровского района изменяется от 7,2 до 216, Дальнегорского – от 18,4–192 мг/л.



что выше фоновых характеристик в 76 500 раз, поэтому ее извлечение из таких вод даже было признано рентабельным. В рудничных водах м. Перевальное (олово-полиметаллические руды) содержание (мг/л) Zn достигает 78, а Pb – 1,56, что превышает фоновые значения в 8611 и 1560 раз соответственно. В них также установлены очень высокие содержания Fe – 71,4, As – 0,6 мг/л, превышающие фон в 6490 и 1000 соответственно (см. табл. 1). В Кавалеровском районе максимальные содержания отмечаются для Cu, Pb, Zn, Fe, As на м. Дубровское и составляют (мг/л): 0,687, 0,007, 50,46, 3,625, 0,019 соответственно, а превышения фоновых значений – в 343,3, 7, 5606, 329,5, 9,5 раз соответственно. Рудничные воды рудника 1-й Советский Дальнегорского района содержат: Cu, Pb, Zn, Fe, As до 0,189, 5,35, 9,79, 27,222, 0,614 мг/л, что превышает фоновые показатели в 94,5, 3147, 1088, 2593, 1023 раз соответственно.

Дебит рудничного водоотлива непостоянен и значительно варьируется по разным рудникам Кавалеровского района, достигая 3600 м³/сут. Объем стоков на рудниках касситерит-сульфидных руд в данном районе в 1985–1988 гг. составил (тыс. м³): 296 (Силинский), 316 (Высокогорский), 758 (Тернистый), 895 (Центральный), 1208 (Юбилейный) и 1750 (Арсеньевский). В этот период были установлены следующие количества ряда элементов в рудничных водах (кг): Fe – от 18 до 859, Cu – 2–62 и Zn – 37–3221.

Такие высокие концентрации элементов сульфидных руд отмечаются в рудничных водах после кристаллизации их в широком спектре техногенных минералов: познякита, серпьерита, вудвардита, роуволфита, питтицита, глоккерита, гизингирита и др. Они в виде сталактитов, сталагмитов или просто натечных образований белого, голубого, зеленого, коричневого и черного цвета разных оттенков постоянно встречаются в подземных горных выработках. Их мощность может достигать 0,5 м [13–15].

Высококонцентрированные рудничные воды круглогодично на протяжении многих десятилетий, ничем не очищаемые и не сдерживаемые, попадают в поверхностные и грунтовые воды. Некоторые речные воды, например р. Силинка (Комсомольский район) и р. Высокогорка (Кавалеровский район), используются для питьевого водоснабжения.

Цель данной работы – оценить состав рудничных вод, изучить условия их формирования, ионный состав, установить параметры кристаллизации из них ряда гипергенных природных и техногенных минералов и показать их возможные парагенетические ассоциации с использованием программного комплекса физико-химического моделирования «Селектор». А также показать их негативное воздействие на гидросферу и здоровье людей, проживающих в данных районах. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Установить Eh-pH параметры микропоровых растворов и состав техногенных минералов, которые из них кристаллизуются.

2. Определить температурный интервал их образования в диапазоне от –25 до +45 °C.

3. Определить парагенетические ассоциации осаждающихся (выпадающих из раствора) минералов.

4. Установить формы нахождения элементов сульфидных руд в рудничных водах (водные частицы (aqueous species) – комплексные соединения и простые ионы).

5. Показать их воздействие на гидросферу и здоровье людей, проживающих в данных районах.

Методы исследования

При моделировании использовалась программа «Селектор» (разработчики И.К. Карпов и др., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН), в основе которой лежит математический подход выпуклого программирования (convex programming), позволяющий установить равновесие в гетерогенных системах путем минимизации термодинамических потенциалов (свободной энергии Гиббса). Программа позволяет рассчитать фазовый и компонентный состав термодинамической мультисистемы при разных температурах и давлении с учетом коэффициентов активности. Изотермические изменения термодинамических функций вычисляются с помощью уравнений зависимости изменения объема конденсированных фаз от температуры, давления и полуэмпирических уравнений состояний газов при указанных параметрах.

Для формирования моделей на начальном этапе требовались термодинамические параметры компонентов: независимые – химический состав системы, зависимые – потенциально образующиеся в системе. Зависимые компоненты представлены следующими фазами: газовыми (атмосферными и образующимися в результате протекания реакций окисления сульфидов), жидкими водными (ионы и молекулы, формирующиеся в растворах) и твердыми (гипогенные, гипергенные природные и техногенные минералы, присутствующие в горнопромышленной техногенной системе района) [16, 17]. При моделировании использовались как термодинамические параметры, заложенные в самой программе [18–20], так и найденные в литературных источниках [21, 22].

Модели системы представлены следующим химическим составом [23]: атмосфера (Ar – 3,209, C – 0,1036, N – 53,9478, O – 144,8472, моль) – 10 кг [24], вода (H₂O) – 1 кг и руда – минерал (окисляющийся) – 0,1 кг. В расчетах учитывались независимые (Ar–N–C–Fe–Cu–Pb–Zn–Ag–S–As–Sb–H–O–e) и зависимые компоненты: формы нахождения элементов в растворе (водные частицы – простые и комплексные соединения), газы, минералы, твердые растворы и лёд. Для моделирования задавались следующие термобарометрические условия: температура от –25 до +45 °C (изменяющаяся с шагом 5 °C) при постоянном давлении 1 атм.

Все перечисленные параметры были введены в программу «Селектор», которая производит расчет равновесного состава газовой, жидкой и твердой фаз системы. Полученные результаты моделирования анализируются и верифицируются.

Минеральный состав первичных руд (массой 0,1 кг) при моделировании для каждого из трех рас-



смагриваемых районов взят из соответствующих литературных источников: для Комсомольского [25, 26], Кавалеровского [27], Дальнегорского [28]. Моделирование формирования рудничных вод проводилось для условий окисления различных сульфидов (халькозин, ковеллин, борнит, пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит и сфалерит), а в Дальнегорском районе дополнительно введены минералы Ag (аргентит и акантит) и Sb (пираргирит и джемсонит). Были созданы модели окисления каждого сульфида (из расчета 100 %), затем совместно (в различных комбинациях от 5 до 20 % каждого) и с поочередным исключением одного из всего списка минералов (рассмотрено 100 вариантов моделей).

В Комсомольском районе при моделировании в расчётах учитывались: 11 независимых компонентов и зависимые компоненты, из которых: от 90 до 222 – водные частицы, 18 – газы, от 3 до 40 – минералы, включая лед. В Кавалеровском районе в расчётах учитывались: 11 независимых компонентов и зависимые, из которых: от 99 до 238 – водные частицы, 18 – газы, от 12 до 34 – минералы, включая лед. В Дальнегорском районе в расчётах учитывались: 13 независимых компонентов и зависимые, из которых: от 86 до 257 – водные частицы, 18 – газы, от 1 до 30 – минералы, включая лед.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве объекта моделирования выбраны сульфидные минералы, формирующие рудные тела на месторождениях, которые могут быть как мономинеральные, так и полиминеральные. Гипергенные процессы в рудных телах горных выработок исследованы как путем непосредственного наблюдения [13, 15], так и методом физико-химического моделирования [29, 30]. Формирующиеся многочисленные микропоровые растворы при окислении сульфидов в разных точках рудного тела объединяются в рудничные воды и ничем не очищаемые вытекают из горных выработок круглосуточно и круглогодично.

Моделирование окисления минералов зоны цементации: халькозина, ковеллина и борнита при отрицательных температурах в **Комсомольском районе** показало, что моделируемые растворы (микропоровые) имеют Eh-pH параметры от 0,74 до 1,13 В и от 1,6 до 10,0 соответственно, из которых кристаллизуются следующие минералы: гетит – $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, халькантит – $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и роуволфит – $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при положительных – 1,02–1,06 В и 1,6–3,3, появляются дополнительно познякит – $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и антлерит – $\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})$. Моделируемые растворы при окислении сфалерита при отрицательных температурах имеют следующие параметры: Eh 1,13–1,17 В и pH 1,3–1,9, а при положительных температурах – Eh 1,14–1,15 В и pH 1,3–1,5, причем только при температурах от –25 до –20 °С осаждается минерал госларит – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а при всех других значениях температуры цинк и сера остаются в растворе. Окисление галенита приводит к формированию англезита PbSO_4 во всем рассматриваемом интервале температур, а Eh-pH параметры растворов

изменяются в интервалах Eh 1,05–1,16 В и pH 1,5–2,6. При окислении пирита и пирротина во всем температурном интервале формируются растворы с параметрами – Eh 1,17–1,21 В и pH 0,04–1,0, из которых осаждается гетит. Моделирование окисления халькопирита показывает кристаллизацию халькантита и гетита из растворов с параметрами Eh 1,16–1,2 В и pH 0,05–1,2. При окислении арсенопирита при отрицательных температурах из растворов осаждаются гетит и скородит $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при положительных температурах только первый минерал, при этом параметры микропоровых растворов Eh 1,16–1,19 В и pH 0,6–1,3.

Остальные одиннадцать вариантов окисления сульфидов (пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халькозин, ковеллин и борнит) с поочередным исключением каждого из перечисленных в скобках минералов показали, что Eh-pH параметры растворов находятся в пределах Eh 0,55–1,19 В и pH 0,5–2,0. При этом из растворов осаждаются минералы: гетит, халькантит, плюмбоярозит – $\text{PbFe}_6^{+3}[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$ и скородит. Отсутствие в системе арсенопирита исключает из парагенетической ассоциации техногенных минералов скородит, а галенита – плюмбоярозит.

Следует отметить, что в криогенных условиях здесь и далее концентрации большинства ионов в растворах (жидкой фазы воды) достигают сотен г/л, т. к. большая часть воды присутствует в форме твердой фазы (лед). Растворы содержат следующие ионы и молекулы – рис. 1. В интервале положительных температур из растворов исчезают частицы (комплексы) $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, FeSO_4 , а концентрация остальных снижается на порядок.

Моделирование окисления минералов зоны цементации – халькозина, ковеллина и борнита – показало, что в криогенных условиях Eh-pH параметры полученных растворов в **Кавалеровском районе** совпадают с полученными для Комсомольского района, причем из парагенезиса выпавших в осадок минералов исчезает гетит, но появляется фиброферрит – $\text{Fe}^{+3}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В интервале положительных температур величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) достигает 1,13 В, но образующаяся ассоциация техногенных минералов не изменяется, за исключением смены гетита на фиброферрит. Моделируемые растворы при окислении сфалерита при отрицательных температурах имеют параметры: Eh 1,16–1,17 В и pH 1,3–1,4, при положительных температурах – Eh 1,14–1,15 В и pH 1,1–1,3. Так же как и в Комсомольском районе, при температурах от –25 до –20 °С осаждается госларит, а в остальных вариантах цинк и сера остаются в растворе. Окисление галенита также способствует осаждению англезита во всем рассматриваемом интервале температур с теми же Eh-pH параметрами растворов. При окислении пирита и пирротина во всем температурном интервале осаждаются фиброферрит, а растворы имеют следующие параметры: Eh 0,84–1,24 В и pH 0,1–5,7. Моделирование окисления халькопирита показывает кристаллизацию халькантита с фиброферритом из растворов с параметрами: Eh 1,08–1,14 В и pH 1,6–3,0. При окис-



лении арсенопирита в рассматриваемом интервале температур осаждаются только фиброферрит, а Eh-pH параметры растворов: Eh 1,14–1,20 В и pH 0,7–1,2.

Следующие одиннадцать вариантов окисления сульфидов (пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халькозин, ковеллин и борнит) с поочередным исключением каждого из перечисленных в скобках минералов показали, что при отрицательных температурах Eh-pH параметры растворов находятся в пределах: Eh 1,1–1,2 В и pH 0,6–2,3. При этом из них осаждаются: фиброферрит, халькантит и англезит. Отсутствие в системе пирита приводит к кристаллизации дюфита $\text{CuPb}[\text{AsO}_4](\text{OH})$ и байлдонита $\text{Cu}_3\text{Pb}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$, а при удалении галенита осаждаются халькантит и фиброферрит.

Растворы содержат следующие водные частицы (комплексные соединения), рис. 2. В интервале по-

ложительных температур в растворе появляются ион Pb^{2+} и нейтральная частица PbSO_4 , а концентрация всех ионов, присутствующих в криогенных условиях, снижается на порядок или два.

Моделирование окисления минералов зоны цементации – халькозина, ковеллина и борнита – в рассматриваемом интервале температур в **Дальнегорском районе** (на примере руд *рудника Советский*) показывает формирование парагенезиса минералов халькантита и брошантита – $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$, а при наличии борнита осаждаются еще и гетит. При этом Eh-pH параметры растворов: Eh 0,66–1,13 В и pH от 1,6 до 4,4 (при положительных температурах) и до 11,7 (при отрицательных температурах). Окисление сфалерита во всем интервале температур способствует поступлению цинка и серы в раствор, который имеет параметры: Eh 1,12–1,17 В и pH 1,3–1,9.

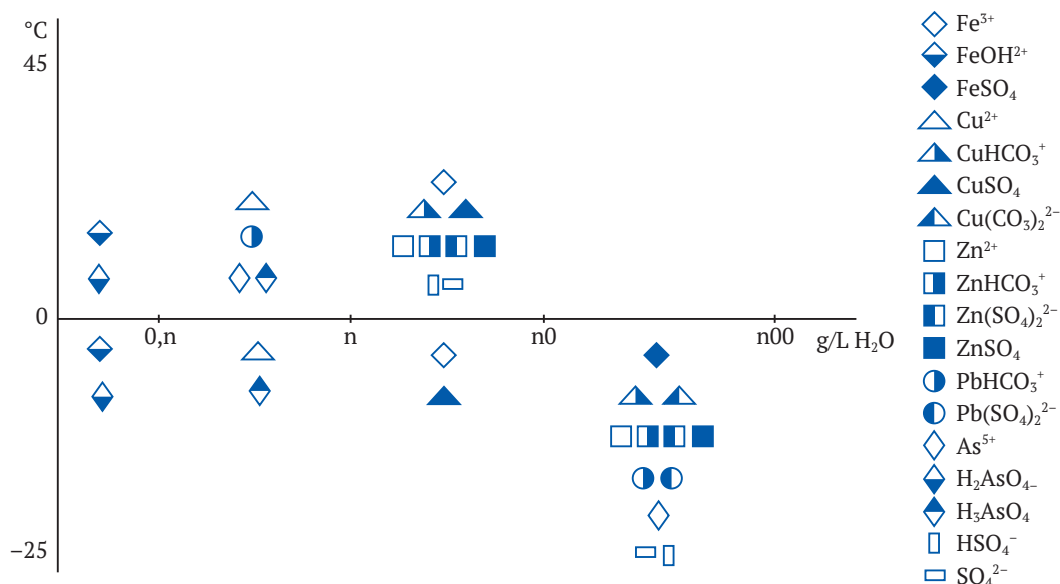


Рис. 1. Содержание водных частиц – форм нахождения элементов сульфидных руд в микропоровых растворах, формирующих рудничные воды, г/л H_2O

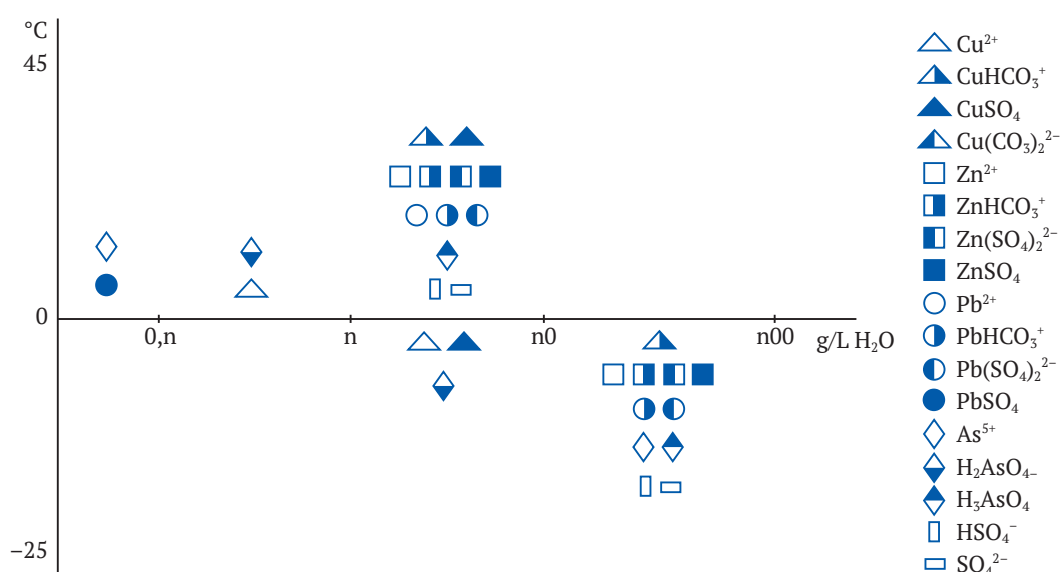


Рис. 2. Содержание водных частиц (комплексных соединений) элементов сульфидных руд в микропоровых растворах, формирующих рудничные воды в Кавалеровском районе, г/л H_2O

Окисление галенита в интервале от -25 до $+45$ °C, как и в предыдущих случаях, приводит к осаждению англезита, при этом Eh–pH параметры растворов: Eh 1,05–1,19 В и pH 0,8–2,6. При окислении пирита и пирротина во всем температурном интервале осаждается гетит, а растворы имеют параметры: Eh 1,13–1,17 В и pH 0,7–2,1. Моделирование окисления халькопирита показывает кристаллизацию из растворов халькантита и гетита при параметрах: Eh 1,13–1,16 В и pH 0,9–2,2. Окисление арсенопирита способствует осаждению гетита при параметрах растворов: Eh 1,11–1,14 В и pH 1,9–2,3.

Из руд Дальнегорского района, содержащих аргентит, акантит, пираргирит, джемсонит, извлекается Ag. Далее смоделируем окисление этих минералов в рудном теле как изолированно, так и с включением их в остальные варианты. Окисление аргентита, акантита и пираргирита способствует переходу серебра в растворы как при отрицательных температурах, так и при положительных температурах, а их параметры: Eh 1,05–1,2 В и pH 0,6–2,5. При окислении джемсонита во всем интервале температур осаждаются англезит и плюмбоярозит, параметры растворов: Eh 1,16–1,2 В и pH 0,7–1,1.

Далее рассмотрим следующие пятнадцать вариантов окисления сульфидов (пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халькозин, ковеллин, борнит, аргентит, акантит, пираргирит и джемсонит) с поочередным исключением каждого из перечисленных в скобках минералов. Моделирование окисления в одиннадцати вариантах при отрицательных температурах показывает образование гетита, халькантита (от -25 до -5 °C), плюмбоярозита и адамина $Zn_2[AsO_4](OH)$ в растворах при: Eh 1,12–1,18 В и pH 0,8–2,3. Удаление из ассоциации окисляющихся сульфидов арсенопирита исключает из парагенезиса (парагенетической ассоциации) осаждающихся минералов гетит и адамин (Eh 1,16–1,2 В и pH 0,6–1,2), пирита – гетит (Eh 1,11–1,19 В и pH 0,7–2,1), сфалери-

та – адамин (Eh 1,11–1,16 В и pH 1,1–2,3), а минералов зоны цементации – плюмбоярозит (Eh 1,12–1,15 В и pH 1,3–2,2).

Окисление восьми вариантов ассоциации вышеуказанных сульфидов в интервале положительных температур приводит к кристаллизации: гетита, плюмбоярозита и адамина при параметрах раствора: Eh 1,15–1,18 В и pH 0,8–1,3. Присутствие в ассоциации окисляющихся сульфидов аргентита и акантита приводит к образованию растворов с параметрами: Eh 1,15–1,16 В и pH 0,9–1,1 и замене плюмбоярозита на англезит. Отсутствие в исходной ассоциации арсенопирита и сфалерита исключает из парагенезиса осаждающихся минералов адамин, а параметры растворов становятся следующими: Eh 1,15–1,18 В и pH 0,8–1,2. Отсутствие в исходной ассоциации халькопирита и галенита исключает из парагенезиса осаждающихся минералов гетит (Eh 1,14–1,18 В и pH 0,8–1,2), а в присутствии пираргирита формируются растворы с Eh 1,15–1,16 В и pH 0,8–1,3, что приводит к отсутствию плюмбоярозита среди осаждающихся фаз.

Растворы содержат следующие водные частицы (комплексные соединения и простые ионы), рис. 3. В интервале положительных температур исчезают следующие частицы: $Cu(CO_3)_2^{2-}$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$, Ag^+ , но появляются: $FeOH^{2+}$, FeH_3AsO_4 , $AgNO_3$. При этом в растворе концентрация большинства частиц снижается на порядок.

Моделируемое окисление минералов зоны цементации – халькозина и ковеллина – в интервале от -25 до $+45$ °C в **Дальнегорском районе** (на примере руд *м. Краснореченское*) приводит к переходу Cu и S в раствор с Eh–pH параметрами: Eh 0,58–1,12 В и pH от 1,9 до 8,8 (при положительных температурах) и до 13,8 (при отрицательных температурах). Моделирование окисления одного борнита и совместно с другими минералами зоны окисления (ковеллином и халькозином) при отрицательных температурах показывает формирование растворов со следующими параме-

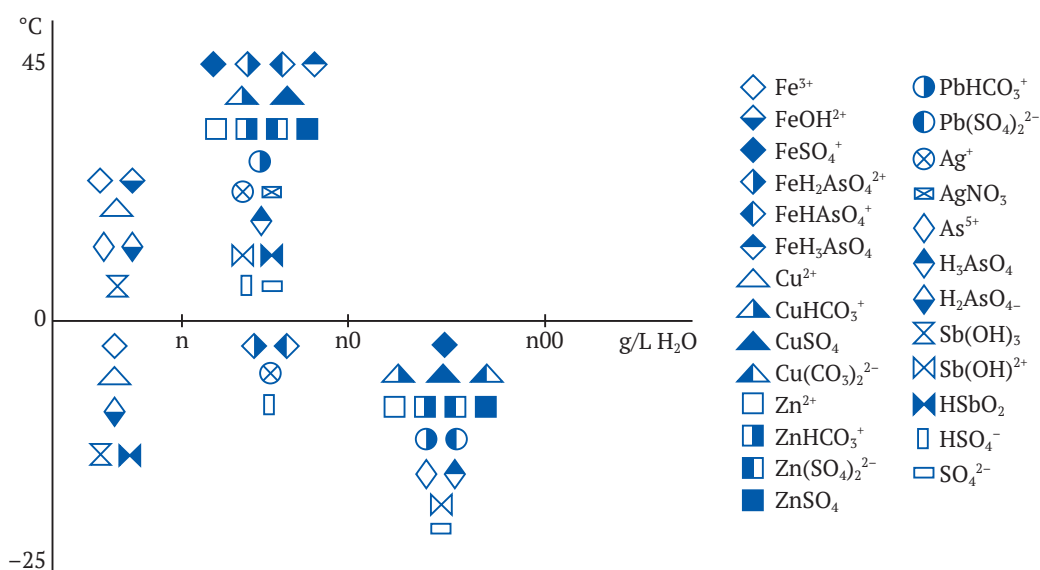


Рис. 3. Содержания водных частиц – форм нахождения элементов сульфидных руд в микропоровых растворах, формирующих рудничные воды в Дальнегорском районе (на примере руд рудника Советский), г/л H_2O



трами: Eh 0,55–0,76 В и pH 8,6–13,8, из которых кристаллизуется фиброферрит, а при положительных температурах: Eh 0,72–0,76 В и pH 7,4–8,7 и дополнительно осаждается гетит. При окислении сфалерита при температурах от –20 до –15 °С (как и в двух предыдущих районах) из растворов осаждается также госларит с параметрами: Eh 1,16–1,17 В и pH 1,4, при всех других температурах Zn и S остаются в растворе (1,12–1,15 В и pH 1,3–1,5). Окисление галенита в рассматриваемом интервале температур, как обычно, приводит к осаждению англеизита, а параметры растворов: Eh 1,06–1,16 В и pH 1,5–2,6. При окислении пирита во всем температурном интервале осаждается фиброферрит (параметры растворов: Eh 1,19–1,21 В и pH 0,3–0,7). Окисление пирротина при отрицательных температурах приводит к осаждению фиброферрита (Eh 1,11–1,16 В и pH 1,5–2,1), а при положительных температурах добавляется гетит (Eh 0,88–0,92 В и pH 5,2–5,6). Моделирование окисления халькопирита и арсенопирита показывает кристаллизацию из растворов фиброферрита вне зависимости от температуры, с параметрами: Eh 1,09–1,21 В и 0,3–2,0 и Eh 1,09–1,19 В и pH 1,2–9,9 соответственно в интервале отрицательных и положительных температур. Окисление аргентита и акантита способствует накоплению Ag и S в растворе во всем интервале температур, с такими же параметрами, как и в предыдущем рассмотренном варианте (окисление руд рудника Советский). При окислении пираргирита и джемсонита во всем интервале температур осаждаются англеизит, фиброферрит и валентинит Sb_2O_3 , а растворы имеют параметры: Eh 1,18–1,21 В и pH 0,5–0,9.

Далее рассмотрим следующие пятнадцать вариантов окисления сульфидов (пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халькозин, ковеллин, борнит, аргентит, акантит, пираргирит и джемсонит) с поочередным исключением каждого из перечисленных в скобках минералов. Во всех вариантах, где в исходной ассоциации при окислении находятся пираргирит и джемсонит (независимо от температуры), формируется следующий парагенезис минералов: англеизит, фиброферрит и валентинит. Рас-

творы имеют следующие параметры: Eh 1,11–1,19 В и pH 0,8–2,2. В остальных моделях во всем интервале температур кристаллизуются англеизит и фиброферрит, а параметры растворов: Eh 1,03–1,2 В и pH 0,7–3,5. Удаление из исходной ассоциации галенита приводит к исчезновению из парагенезиса англеизита и параметров растворов: Eh 1,11–1,17 В и pH 1,0–2,3.

Растворы содержат следующие ионы и молекулы (рис. 4). В интервале положительных температур в них отсутствуют следующие ионы: Pb^{2+} , Ag^{2+} , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (присутствующие при отрицательных температурах), но появляется Ag^+ . Так же как и в предыдущем случае, при положительных температурах содержание большинства водных частиц в растворе уменьшается на порядок.

В интервале отрицательных температур незамерзающие водные растворы содержат свободную, связанную и парообразную воду, а также осмотически поглощенную и капиллярную [31–33]. Их объем в системах уменьшается со снижением температуры за счет увеличения массы кристаллизующегося льда, поэтому концентрация водных частиц может достигать 900 г/л и более.

Высококонцентрированные рудничные воды круглосуточно, десятилетиями, как отмечалось выше, попадают в поверхностные и грунтовые воды. Следовательно, необходимо их разбавление в десятки, сотни и даже тысячи раз, что не всегда происходит в природе. Исследование речных и подземных (в колодцах) вод в Дальневосточном регионе [2, 3, 34] показало, что они содержат широкий спектр сульфидных элементов в концентрациях выше предельно допустимых как для рыбохозяйственной деятельности, так и хозяйственно-бытовой, в десятки, сотни и даже тысячи раз, поэтому их использование в качестве питьевых недопустимо. Так, например, в колодезных водах в поселках Кавалеровского района содержание (мг/л): Fe – от 5,1 до 10,3, Cu – 0,09–1,5, Pb – 0,01–0,07, Zn – 0,3–17,2, As – 0,03–0,8, что значительно выше допустимых значений [35]. Общеизвестно, что как недостаток, так и избыток жизненно необходимых элементов приводит к многочисленным заболеваниям людей, прожи-

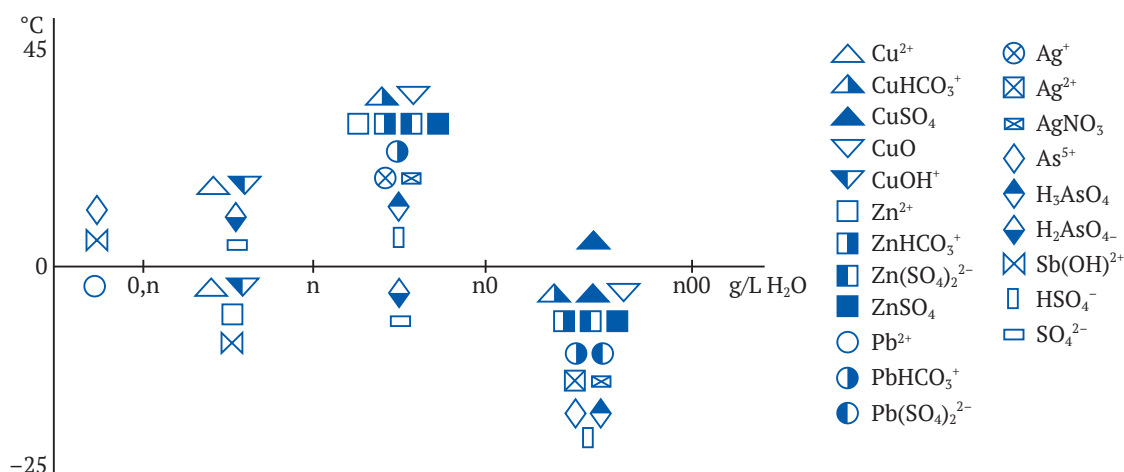


Рис. 4. Содержания водных частиц – форм нахождения элементов сульфидных руд в микропоровых растворах, формирующих рудничные воды в Дальневосточном регионе (на примере руд м. Краснореченское), г/л H_2O



вающих в горнопромышленных районах [36, 37]. Токсическое действие элементов на человека зависит от: их химической природы, количества и состава ионов и соединений, а также индивидуальных особенностей организма [38], поэтому было важно установить формы миграции элементов.

Известно, что Pb является одним из сильных токсикантов для живых организмов, а его неорганические соединения, имеющие в составе ион Pb^{2+} , нарушают обмен веществ и выступают ингибиторами ферментов. Длительное потребление воды даже с его низким содержанием является одной из причин острых и хронических заболеваний. Цинк – это элемент, который необходим для человека и животных, но как недостаток, так и избыток его вреден для организма. Он мигрирует в шести различных формах, а при низких температурах преобладает форма Zn^{2+} , хотя с ростом температуры доминирующей становится частица $ZnOH^+$ [39]. Соединения Cu, вступая в реакцию с белками тканей, оказывают резкое раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта, а также вызывают острое отравление. При попадании $CuSO_4$ в желудок человека случается тошнота, рвота, понос, быстрое появление гемоглобина в плазме крови и в моче, желтуха, анемия и т. д. Соединения As действуют на нервную систему, стенки сосудов, вызывают увеличение проницаемости и паралич капилляров. Хроническое воздействие соединений As приводит к желудочно-кишечным расстройствам, отсутствию аппетита, тошноте, боли в желудке, диспепсии, периодическим энтероколитами, хроническим гепатитам, а в тяжелых случаях – к циррозу. Сера и ее соединения высокотоксичны [36].

Проведенный автором анализ заболеваемости населения в период с 1991 по 2001 г. показал, что интенсивный показатель заболеваемости населения в Кавалеровском районе постоянно выше, чем в Комсомольском. К числу наиболее распространенных заболеваний относятся болезни органов пищеварения, которыми болело в Комсомольском районе до 20 % детей и взрослых, а в Кавалеровском соответственно до 70 и 40 %; органов дыхания, которыми болели в Комсомольском районе до 70 % детей и 20 % взрослых, а в Кавалеровском – до 60 % детей и 20 % взрослых; и болезни нервной системы, которыми болело до 17 % детей и 10 % взрослых как в Кавалеровском, так и в Комсомольском районах. За рассматриваемый период времени отмечается тенденция роста в 2 раза практически всех видов болезней как у взрослых, так и у детей, причем заболеваемость детского населения практически по всем болезням значительно превышает уровень взрослых. Следует отметить, что в этот период в связи с перестройкой в стране добыча и переработка руды значительно снизились, а численность населения уменьшилась на 6 % (Кавалеровский) и 18 % (Комсомольский) [15]. Интенсивные показатели заболеваемости в Кавалеровском районе выше, чем в Комсомольском. Они значительно выше или находятся на уровне данных по Приморскому краю в целом по большинству рассматриваемых болезней:

органов пищеварения и дыхания, поджелудочной железы, нервной системы, крови и кроветворных органов, хроническому бронхиту, аллергическому риниту, эпилепсии, нарушениям обмена веществ, хроническим ревматическим болезням сердца и острому инфаркту миокарда.

Результаты анализа биологического материала (волосы детей до 14 лет в п. Фабричный Кавалеровского района) показали уровень содержания соединений тяжелых металлов в нем, превышающий показатели других регионов (Нечерноземье, Центральное Черноземье, Крым и др.) в 1,8 и более раз [35]. Исследования по изучению элементного статуса детей и подростков, проживающих в Комсомольском районе, позволили установить связь изменений в элементном статусе детей с уровнем техногенного загрязнения среды обитания [40]. Авторами работы обнаружены высокие показатели содержания тяжелых металлов, в том числе Pb, Cr, As, и рассчитаны индивидуальные и популяционные канцерогенные риски. Полученный индивидуальный канцерогенный риск $CR = 1,05 \cdot 10^{-3}$ относится к четвертому диапазону и является неприемлемым ни для населения, ни для профессиональных групп.

Заключение

Взаимосвязь между минералами и загрязнителями в виде водных частиц (комплексных соединений и простых ионов), присутствующих в рудничных водах, является важной темой и большой проблемой экологической минералогии и геохимии. Основной целью исследований такого типа является разработка моделей, способных связать полученные данные с макроскопическими наблюдениями в горных выработках.

Минералы играют ключевую роль в контроле подвижности и распространения неорганических загрязнений в окружающей среде, включая поверхностные и грунтовые воды, потому что они участвуют в процессах изменения первичных фаз (гипогенных) и образования вторичных (гипергенных природных и техногенных).

Моделируемые микропоровые растворы, формирующие рудничные воды, имеют широкий спектр Eh–pH параметров: Eh от 0,55 до 1,24 В и pH от 0,3 до 13,8. Из них кристаллизуются техногенные минералы Fe, Cu, Zn, Pb и Sb из классов оксидов и гидроксидов, сульфатов и арсенатов. Высококонцентрированные рудничные воды до и после выпадения из них техногенных минералов, масса которых составляет сотни грамм, попадают в гидросферу. С использованием современных методов анализа и термодинамического моделирования можно не только оценить элементный состав вод и отследить их химические формы, но также оценить их трансформацию при изменении физических условий (температуры и др.). Полученные при моделировании растворы содержат все элементы сульфидных руд: Cu, Zn, Pb, Fe, Ag, As, Sb и S, а их концентрации (в форме водных частиц) достигают десятков грамм на литр, причем в криогенных условиях (при отрицательных температурах) они на порядок и два выше за счет кристаллизации льда. Формы миграции элементов зависят от температурного режима.



Необходимо подчеркнуть, что в данном исследовании выполнялось только термодинамическое моделирование, показывающее термодинамически равновесный состав раствора и термодинамические устойчивые твердые фазы при рассматриваемых физико-химических условиях. В случае реальных процессов гипергенеза на месторождениях рассматриваемых районов, при достаточно низких температурах окружающей среды, и в частности, при отрицательных температурах термодинамическое моделирование дает оценку реального состава растворов и осаждающихся фаз лишь в первом приближении, потенциально. Поскольку в таких условиях решающую роль может играть кинетика реакций растворения и осаждения минералов, кинетические исследования могут составить содержание следующего этапа изучения гипергенного минералообразования, форм и путей миграции металлов в условиях разработки сульфидных месторождений, для представленных в работе и других горнорудных районов.

Результаты анализов гидрохимических проб рудничных вод, отобранных в рассматриваемых районах, и составы полученных при моделировании высококонцентрированных растворов, попадающих до и после осаждения гипергенных минералов в поверхностные и грунтовые воды, показывают негативное воздействие гипергенных природных и техногенных процессов на гидросферу в целом. Употребление таких вод населением приводит к его высокой заболеваемости в районах горнорудного производства Дальневосточного региона.

В рассматриваемых районах отмечается тенденция роста практически всех видов болезней в два раза – как у взрослых, так и у детей, причем заболеваемость детского населения практически для всех рассматриваемых болезней значительно выше, чем у взрослых.

Применение моделирования позволяет оценить временную эволюцию водных систем и может быть полезным инструментом при проведении мониторинга и рекультивационных мероприятий.

Список литературы

1. Грехнев Н. И. Минеральные отходы горных предприятий – экономические и экологические проблемы недропользования в Дальневосточном регионе. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2014;(7):337–343. URL: https://www.giab-online.ru/files/Data/2014/07/55_337-343_Grehnev.pdf
2. Юркевич Н. В., Бортникова С. Б., Саева О. П. Направления подземного и поверхностного стоков с хвостохранилищ горнорудного производства по данным геофизических и геохимических исследований. В: *XI Международный научный конгресс «Интерэкспо Гео-Сибирь-2015». Сб. материалов в 3 т. Новосибирск, 13–25 апреля 2015 г.* Т. 2. С. 305–310. URL: <http://www.ipgg.sbras.ru/ru/science/publications/publ-napravleniya-podzemnogo-i-poverkhnostnogo-stokov-305310-2015>
3. Шулькин В. М., Чернова Е. Н., Христофорова Н. К., Коженкова С. И. Влияние горнорудной деятельности на изменение химического состава компонентов водных экосистем. *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2014;(6):483–494.
4. Опекунов А. Ю., Опекунова М. Г., Сомов В. В. и др. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах. *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. 2018;(1):14–24.
5. Ashley P. M., Lottermoser B. G. Arsenic contamination at the mole river mine, northern New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*. 1999;46(6):861–874. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00748.x>
6. Nordstrom D. K., Alpers C. N. Geochemistry of Acid Mine Waters. In: Plumlee G. S., Logsdon M. J. (eds.) *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Society for Economic Geologists; 1999. Pp. 133–160.
7. Nordstrom D. K., Blowes D. W., Ptacek C. J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*. 2015;57:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
8. Kacmaz H. Assessment of heavy metal contamination in natural waters of Dereli, Giresun: an area containing mineral deposits in northeastern Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2020;192(2):1–12. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8057-0>
9. González R. M. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environmental Pollution*. 2020;259:113829. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113829>
10. Murray J., Nordstrom D. K., Dold B., Kirschbaum A. Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: The Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 2021;109:103197. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103197>
11. Зверева В. П. Техногенные воды оловорудных месторождений ДВ. *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2007;(1):51–56.
12. Zvereva V. P. Impact of technogenic wastewaters of Kavalerskii 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>
13. Постникова В. П., Яхонтова Л. К. Минералогия зоны гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района. Владивосток: ДВНЦ АН СССР; 1984. 122 с.
14. Постникова В. П., Яхонтова Л. К. Глоккерит, гизингерит и питтицит из зоны гипергенеза оловорудных месторождений Дальнего Востока. *Минералогический журнал*. 1990;12(1):63–66.
15. Зверева В. П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука; 2008. 165 с.



16. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. *Моделирование природного минералообразования на ЭВМ*. М.: Недра; 1976. 255 с.
17. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the National Chemical Laboratory for Industry*. 1988;83:27–121. (In Japanese)
18. SUPCRT Database 1992–1998 Geopig, Arizona State University. <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>
19. Robie R.A., Hemingway B.S. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures*. Washington; 1995. 461 p.
20. Чудненко К.В. *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*. Новосибирск: Гео; 2010. 287 с.
21. Ерёмин 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.
22. Чарыкова М.В. Кривовивчев В.Г., Депмейер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. 1. Термодинамические константы при стандартных условиях. *Записки Российского минералогического общества*. 2009;(6):105–117. (Пер. вер.: Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: I. Thermodynamic constants at ambient conditions. *Geology of Ore Deposits*. 2010;52(8):689–700. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080015>)
23. Чудненко К.В., Карпов И.К. *Селектор-Windows. Краткая инструкция*. Иркутск; 2003. 90 с.
24. Хорн Р. *Морская химия*. М.: Мир; 1972. 398 с.
25. Радкевич Е.А., Коростелев П.Г., Кокорин А.М. и др. *Минерализованные зоны Комсомольского района*. М.: Наука; 1967. 115 с.
26. Радкевич Е.А., Асманов В.Я., Бакулин Ю.И. и др. *Геология, минералогия и геохимия Комсомольского района*. М.: Наука; 1971. 335 с.
27. Гоневчук В.Г. *Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез*. Владивосток: Дальнаука; 2002. 295 с.
28. Булавко Н.В. *Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье)*. Владивосток: Дальневост. кн. изд-во; 2000. 219 с.
29. Zvereva V.P., Frolov K.R. Assessment of the impact of technogenic processes occurring at the central concentrating mill tailing dump (Komsomolsky tin-ore district) on the hydrosphere in a wide temperature range. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(13):3133–3136. <https://doi.org/10.1134/S1070363217130047>
30. Zvereva V., Lysenko A., Frolov K. Modern minerals formation genesis in Kavaleroovsky tin-ore district technogenic system (Primorsky Krai). *Minerals*. 2020;10(2):9. <https://doi.org/10.3390/min10020091>
31. Ананян А.А. Перемещение влаги в мерзлых рыхлых горных породах под влиянием сил электроосмоса. *Коллоидный журнал*. 1952;14(1):1–9.
32. Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Е.С. *Геохимия криогенных зон окисления*. Новосибирск: Наука; 2009. 88 с.
33. Вакулин А.А. *Основы геокриологии*. Тюмень: Изд-во Тюмен. гос. ун-та; 2011. 220 с.
34. Крупская Л.Т., Зверева В.П., Майорова Л.П. и др. *Эколого-геохимические основы оценки влияния техногенной системы на окружающую среду и ее охрана (на примере закрытого горного предприятия «Солнечный ГОК»)*. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та; 2019. 260 с.
35. Крупская Л.Т., Мелконян Р.Г., Гуль Л.П. и др. *Оценка влияния хвостохранилищ закрытого горного предприятия «Хрустальненский ГОК» Приморского края на экосферу и рекультивация его поверхности*. Хабаровск: Изд-во «ДальНИИЛХ»; 2017. 144 с.
36. *Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения*. Под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия; 1977. С. 332–333.
37. Иванов В.В. *Экологическая геохимия элементов*. М.: Экология; 1994. Т. 1. 304 с. 1995. Т. 4. 416 с. 1996. Т. 3. 352 с. 1997. Т. 5. 576 с.
38. Moiseenko T., Megorsky V., Gashkina N., Kudryavtseva L. Water pollution effect on population health in an industrial northern region. *Water Resources*. 2010;37(2):199–208. <https://doi.org/10.1134/S0097807810020077>
39. Линник П.Н., Набиванец Б.И. *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометеоздат; 1986. 270 с.
40. Растанина Н.К., Колобанов К.А. Воздействие техногенного пылевого загрязнения на экосферу и здоровье человека закрытого горного предприятия Приамурья. *Горные науки и технологии*. 2021;6(1):16–22. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-1-16-22>

References

1. Grehnev N.I. Mining enterprises wastes that create economic and ecologic problems to subsoil usage in the Russian Far Eastern region. *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2014;(7):337–343. (In Russ.) URL: https://www.giab-online.ru/files/Data/2014/07/55_337-343_Grehnev.pdf



2. Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Saeva O.P. Directions of groundwater and surface runoff from the mining tailings according to geophysical and geochemical research. In: *XI International Scientific Congress "Interexpo GEO-Siberia-2015". Sat. materials in 3 volumes. Novosibirsk, April 13–25, 2015. Vol. 2. Pp. 305–310. (In Russ.)* URL: <http://www.ipgg.sbras.ru/science/publications/publ-napravleniya-podzemnogo-i-poverkhnostnogo-stokov-305310-2015>
3. Shulkin V.M., Chernova E.N., Khristoforova N.K., Kozhenkova S. I. Influence of mining activity on the chemical composition of water ecosystems. *Geoekologiya. Inzheneraya Geologiya, Gidrogeologiya, Geokriologiya*. 2014;(6):483–494. (In Russ.)
4. Opekunov A. Y., Opekunova M. G., Somov V. V. et al. Influence of the exploitation of Sibay Deposit (the Southern Urals) on the transformation of metal migration in subordinate landscapes. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 5. Geografiya*. 2018;(1):14–24. (In Russ.)
5. Ashley P.M., Lottermoser B.G. Arsenic contamination at the mole river mine, northern New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*. 1999;46(6):861–874. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00748.x>
6. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Geochemistry of Acid Mine Waters. In: Plumlee G.S., Logsdon M.J. (eds.) *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Society for Economic Geologists; 1999. Pp. 133–160.
7. Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*. 2015;57:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
8. Kacmaz H. Assessment of heavy metal contamination in natural waters of Dereli, Giresun: an area containing mineral deposits in northeastern Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2020;192(2):1–12. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8057-0>
9. González R.M. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environmental Pollution*. 2020;259:113829. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113829>
10. Murray J., Nordstrom D.K., Dold B., Kirschbaum A. Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: The Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 2021;109:103197. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103197>
11. Zvereva V.P. Man-made water of tin deposits in the Far East. *Geoekologiya. Inzheneraya Geologiya, Gidrogeologiya, Geokriologiya*. 2007;(1):51–56.
12. 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>
13. Postnikova V.P., Yakhontova L.K. *Mineralogy of supergene zone of tin deposits of Komsomolsky district. Vladivostok: DVNTs AN USSR (Far Eastern Branch of the USSR Academy of Sciences); 1984. 122 p. (In Russ.)*
14. Postnikova V.P., Yakhontova L.K. Glockerite, giesingerite and pitticite from the zone of hypergenesis of tin ore deposits of the Far East. *Mineralogicheskii Zhurnal*. 1990;12(1):63–66. (In Russ.)
15. Zvereva V.P. *Environmental consequences of hypergenic processes in tin ore deposits of the Far East. Vladivostok: Dalnauka Publ.; 2008. 165 p. (In Russ.)*
16. Karpov I.K., Kiselev A.I., Letnikov F.A. *Computer simulation of natural mineral formation. Moscow: Nedra Publ.; 1976. 255 p. (In Russ.)*
17. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the National Chemical Laboratory for Industry*. 1988;83:27–121. (In Japanese)
18. SUPCRT Database 1992–1998 Geopig, Arizona State University. <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>
19. Robie R.A., Hemingway B.S. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures*. Washington; 1995. 461 p.
20. Chudnenko K.V. *Thermodynamic simulation in geochemistry: theory, algorithms, software, and applications*. Novosibirsk: Geo Publ.; 2010. 287 p. (In Russ.)
21. 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 (Bulletin of the Department of Earth Sciences of the Russian Academy of Sciences)*. 2006;(1):19–20. (In Russ.)
22. Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: I. Thermodynamic constants at ambient conditions. *Geology of Ore Deposits*. 2010;52(8):689–700. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080015> (Orig. ver.: Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: I. Thermodynamic constants at ambient conditions. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*. 2009;(6):105–117. (In Russ.))
23. Chudnenko K.V., Karpov I.K. *Selektor-Windows. Brief instruction*. Irkutsk; 2003. 90 p. (In Russ.)
24. Horn R. *Marine chemistry*. Moscow: Mir Publ.; 1972. 398 p. (In Russ.)
25. Radkevich E.A., Korostelev P.G., Kokorin A.M. et al. *Mineralized zones of the Komsomolsky district. Moscow: Nauka Publ.; 1967. 115 p. (In Russ.)*
26. Radkevich E.A., Asmanov V.Ya., Bakulin Yu.I. et al. *Geology, mineralogy and geochemistry of the Komsomolsky district. Moscow: Nauka Publ.; 1971. 335 p. (In Russ.)*
27. Gonevchuk V.G. *Tin-bearing systems of the Far East: magmatism and ore genesis. Vladivostok: Dalnauka Publ.; 2002. 295 p. (In Russ.)*



28. Bulavko N.V. *Mineralogy of skarn deposits of the Dalnegorsk ore field (Primorye)*. Vladivostok: Far Eastern Book Publisher; 2000. 219 p. (In Russ.)
29. Zvereva V.P., Frolov K.R. Assessment of the Impact of Technogenic Processes Occurring at the Central Concentrating Mill Tailing Dump (Komsomolsky Tin-Ore District) on the Hydrosphere in a Wide Temperature Range. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(13):3133–3136. <https://doi.org/10.1134/S1070363217130047>
30. Zvereva V., Lysenko A., Frolov K. Modern minerals formation genesis in Kavalersky tin-ore district technogenic system (Primorsky Krai). *Minerals*. 2020;10(2):9. <https://doi.org/10.3390/min10020091>
31. Ananyan A.A. The movement of moisture in frozen loose rocks under the influence of electroosmosis forces. *Colloidal Journal*. 1952; 14(1):1–9. (In Russ.)
32. Ptitsyn A.B., Abramova V.A., Markovich T.I., Epova E.S. *Geochemistry of cryogenic oxidation zones*. Novosibirsk: Nauka Publ.; 2009. 88 p. (In Russ.)
33. Vakulin A.A. *Fundamentals of Geocryology*. Tyumen: Tyumen State University Publ.; 2011, 220 p. (In Russ.)
34. Krupskaya L.T., Zvereva V.P., Mayorova L.P. et al. *Ecological and geochemical bases for assessing the impact of the technogenic system on the environment and its protection (on the example of the closed mining enterprise "Solnechny GOK")*. Khabarovsk: Pacific State University Publ.; 2019. 260 p. (In Russ.)
35. Krupskaya L.T., Melkonyan R.G., Gul L.P. et al. Assessment of the impact of tailings ponds of the closed mining enterprise "Khrustalnensky GOK" of the Primorsky Territory on the ecosystem and reclamation of its surface. Khabarovsk: DalNIILKH Publishing House; 2017. 144 p. (In Russ.)
36. Lazarev N.V., Gadaskina I.D. *Hazardous Substances in Industry. Handbook for chemists, engineers and doctors. Vol. 3. Inorganic and organometallic compounds*. Leningrad: Khimiya Publ.; 1977. Pp. 332–333. (In Russ.)
37. Ivanov V.V. *Ecological geochemistry of elements*. Moscow: Ekologiya Publ.; 1994. Vol. 1. 304 p. (In Russ.) 1995. Vol. 4. 416 p. (In Russ.) 1996. Vol. 3. 352 p. (In Russ.) 1997. Vol. 5. 576 p. (In Russ.)
38. Moiseenko T., Megorsky V., Gashkina N., Kudryavtseva L. Water pollution effect on population health in an industrial northern region. *Water Resources*. 2010;37(2):199–208. <https://doi.org/10.1134/S0097807810020077>
39. Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Forms of metal migration in fresh surface waters*. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ.; 1986. 270 p. (In Russ.)
40. Rastanina N.K., Kolobanov K.A. Impact of technogenic dust pollution from the closed mining enterprise in the Amur Region on the ecosystem and human health. *Mining Sciences and Technologies (Russia)*. 2021;6(1):16–22. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-1-16-22>

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://orcid.org/14628094500), ResearcherID [D-6017-2014](https://orcid.org/D-6017-2014); e-mail: 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://orcid.org/55570105700), ResearcherID [Q-1471-2016](https://orcid.org/Q-1471-2016); e-mail: 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://orcid.org/55569808000); e-mail: lion8888@inbox.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://orcid.org/14628094500), ResearcherID [D-6017-2014](https://orcid.org/D-6017-2014); e-mail: 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://orcid.org/55570105700), ResearcherID [Q-1471-2016](https://orcid.org/Q-1471-2016); e-mail: 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://orcid.org/55569808000); e-mail: lion8888@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022
Поступила после рецензирования 29.07.2022
Принята к публикации 01.09.2022

Received 15.06.2022
Revised 29.07.2022
Accepted 01.09.2022