

# ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ Fe, Pb, Cu В СУЛЬФИДСОДЕРЖАЮЩЕМ ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ (ТАЛМОВСКИЕ ПЕСКИ, САЛАИР, РОССИЯ)

А. Ш. Хусаинова<sup>1</sup>\*, С. Б. Бортникова<sup>2</sup>, О. Л. Гаськова<sup>1</sup>,  
С. С. Волынкин<sup>2</sup>, и Ю. А. Калинин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

Получено 27 мая 2022 г.; принято 1 февраля 2023 г.; опубликовано 14 апреля 2023 г.

Представлены результаты исследований состава и формы выделения вторичных минералов Fe, Pb, Cu, сформированных в контрастных физико-химических условиях складированных отходов обогащения барит-полиметаллических руд Салаирского рудного поля. Сложный минеральный состав руд (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды) и длительные процессы химического выветривания вещества способствовали образованию мономинеральных и зональных вторичных кайм и заполнений межзернового пространства, которые удалось идентифицировать с применением современных методов исследования. Среди них преобладают плюмбозарозит, англезит, церуссит и гидроксиды железа, реже встречается пироморфит, гинсдалит и ковеллин. Методом термодинамического моделирования решалась обратная задача – восстановление состава растворов, приведших к смене ассоциаций вторичных минералов. Протекающие процессы определяются не только химическим взаимодействием, но и электрохимическими реакциями в рассматриваемых системах, где различные минеральные компоненты выступают в роли гальванических пар, что в сочетании с физико-химическими параметрами среды (pH, Eh, ионный состав растворов) приводит к ступенчатому или неполному окислению исходных минералов с последующим избирательным отложением вторичных соединений.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сульфидсодержащее хвостохранилище, вторичные минералы, электрохимические реакции, физико-химическая модель.

**Цитирование:** Хусаинова, А. Ш., С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, С. С. Волынкин, и Ю. А. Калинин (2023), Вторичные минералы Fe, Pb, Cu в сульфидсодержащем хвостохранилище: последовательность образования, электрохимические реакции и физико-химическая модель (Талмовские Пески, Салаир, Россия), *Russ. J. Earth. Sci.*, т. 23, ES1006, 10.2205/2023ES000810.

## ВВЕДЕНИЕ

Поскольку количество и объем переработанных и некондиционных руд с каждым годом растет, возникает потребность повторной переработки таких объектов и извлечения из них полезных компонентов [Maluckov, 2021; Vaziri и др., 2022]. В первой статье даны предложения по совершенствованию комбинированных схем биохими-

ческих процессов извлечения металлов из золотосодержащих руд, которые обеспечивают образование нанозолота и его соединений. Во второй – представлена классификация пород хвостохранилищ, разработанная на основе критериев, в которых учитываются три входных параметра: коэффициент нейтрализующего потенциала (NPR), кислотообразование (NAG pH) и модальный минералогический индекс выветривания (MMWI). Протестированные на одном из объектов данные подтверждают, что минеральный состав и реакционная способность всех составляющих должны учитываться при проектировании хвостохрани-

### Контакты:

\*А. Ш. Хусаинова, khusainova@igm.nsc.ru

лиц и отвалов пустых шахтных пород. Это позволит свести к минимуму расходы на рекультивацию.

Наибольший интерес представляют хвостохранилища переработки золото-сульфидных руд, поскольку окисление сульфидов способствует, с одной стороны, высвобождению упорного Au, а с другой – формированию кислых дренажных вод [Оленченко и др., 2016; Blowes и др., 2014; Lazareva и др., 2019], которые непосредственно влияют на распределение макро- и микроэлементов в жидкой, газовой и твердой фазах в разрезе и долине хвостохранилищ [Бортникова и др., 2022, 2006, 2021; Bortnikova и др., 2021a, 2021b].

Вторичные минералы играют большую роль в иммобилизации металлов и металлоидов, причем в современных моделях учитываются скорости окисления первичных сульфидов, влияющие на ход этого процесса [Черкасова и др., 2021]. Образовывая каймы по остаточным сульфидам, они запечатывают их от дальнейшего взаимодействия с поровыми растворами, но вместе с тем изменяют свойства поверхности, что важно при планировании переработки этого сырья [Carbone и др., 2013; Frau и др., 2009]. В работе [Frau и др., 2009] обсуждаются гипотезы растворения галенита на месторождении Вассу Лосси (Италия). Небольшое количество Pb поступает довольно быстро в поверхностные воды (pH 7–8, Eh 0,4–0,6 В) из-за растворения англезита – первого продукта окисления галенита. В дальнейшем Pb удаляется за счет вероятной сорбции на гидроксидах железа и/или возможного осаждения As-содержащего пломбоярозита. Противоречие состоит в том, что ранее сообщалось, что пломбоярозит образуется лишь в кислых условиях, и действительно существует недонасыщенность поверхностных вод Вассу Лосси по отношению к нему. Однако As-пломбоярозит близок к насыщению в большинстве поверхностных вод. Индекс насыщения составляет от –0,6 до 3,2. Это говорит о том, что вхождение мышьяка увеличивает стабильность указанного минерала  $(\text{H}_3\text{O})_{0,68}\text{Pb}_{0,32}\text{Fe}_{2,86}(\text{SO}_4)_{1,69}(\text{AsO}_4)_{0,31}(\text{OH})_{5,59}$  до нейтральных условий и подчеркивает важность термодинамических расчетов.

В работе [Игнаткина и др., 2016] выявлены факторы, влияющие на эффективность разделения минералов упорных руд и полиметаллических концентратов. Приведены данные по активирующему влиянию катионов меди на флотируемость разновидностей сфалерита, галенита, пирита и пирротина, и изучены факторы активирующего действия медных минералов. Флотационная активность сульфидных минералов зависит от начальной скорости окисления в моно-

лекулярном слое поверхности минерала. Наиболее противоречивые результаты окисления получены с галенитом. В рядах окисления минералов галенит занимает абсолютно противоположные места – от первого до последнего, в зависимости от его свойств и разнообразия среды [Игнаткина и др., 2016]. Известно, что разделение медно-свинцового концентрата представляет самую сложную проблему, при решении которой в мировой практике флотации применяются разные схемы и режимы. Высокое содержание взаимных примесей в галените, сфалерите, пирите является одной из основных причин значительных потерь свинца и цинка в разноименных концентратах и получения низкокачественных продуктов.

Протекание электрохимических реакций возможно в процессе обогащения руд, особенно при флотации и выщелачивании, когда минерал с более высоким значением потенциала покоя выступает в роли катода, а минерал с более низким потенциалом – в роли анода [Яхонтова и Грудев, 1978; Holmes и Crundwell, 1995]. Например, когда галенит находится в контакте с пиритом в нитратном растворе железа, скорость растворения галенита возрастает. Хотя гальванические взаимодействия давно известны, для различных сульфидов измерены электродные потенциалы (ЭП), записаны реакции растворения и избирательное отложение вторичных минералов, лишь часть исследователей признает их ведущую роль. Другие считают, что взаимодействия между пиритом и хинонами являются важным источником энергии для зарождения жизни на Земле. Вездесущие поверхности пирита служили природными минеральными электродами в изначальных реакциях в этой сети [Taran, 2017]. Отчасти такое положение дел связано с наличием доступного аппарата моделирования термодинамических равновесий и сложностью выполнения непосредственно лабораторных экспериментов по выявлению электрохимического вклада в протекающие процессы.

В работе [Kalinnikov и др., 2001] экспериментально определена последовательность окисления сульфидов в складированных шахтных отходах (Печенгское рудное поле и Норильские пирротиновые концентраты), измерены ЭП сульфидных минералов в растворах щелочей в условиях, близких к условиям хранения. Установлено, что скорость окисления минералов увеличивается за счет примесей с более высоким электроположительным потенциалом (в галените обнаружены примеси Ag, Cu, Zn, Bi, As). Интересно, что насыщение реагирующего раствора воздухом или  $\text{CO}_2(\text{газ})$  приводит к смещению потенциалов суль-

фидных минералов от их равновесных значений в анодную область (усиление окисления).

Таким образом, часть поверхности исходного сульфидного минерала  $Me_nS_m$ , или все его зерно, может выступать в роли анода с протеканием электрохимического окисления на нем сульфидной серы до  $S^0$  или до оксианионов серы и переходом в раствор металла. При этом, тут же возможно отложение другого не сульфидного минерала  $Me_n(S_xO_y)_m$ , который может быть представлен малорастворимыми соединениями металла X, с выходящими в раствор оксоанионами серы или исходного металла Me с содержащимися в растворе оксоанионами  $Me(OH)$ . Также возможно формирование сульфидного минерала, которое обуславливается за счет чисто химической сорбции металла на обедненной исходной поверхности минерала  $Me_nS_m$ , или в сочетании с поступлением в раствор восстановленного из окисленных форм серы сульфид-иона. При этом формирование слоев новых минералов приводит к пассивации поверхности  $Me_nS_m$  и снижению интенсивности его окисления. Но при изменении условий и кинетическом, а не термодинамическом контроле, вновь может реализовываться анодное растворение вторичных фаз с формированием новых, состоящих из других компонентов, поступающих непосредственно из раствора. В то же время, на другом участке исходного сульфидного минерала или контактирующего с ним второго сульфидного минерала, возможно протекание обратного процесса – катодного восстановления [Qin и др., 2015; Wang и Zeng, 2021; Wang и др., 2020]. Еще раз подчеркнем, что механизм протекания процессов, исходя из данных физико-химического моделиро-

вания, воссоздать не представляется возможным, поскольку подобный расчет предполагает только начальный и конечный результат.

Цель нашей работы состояла в реконструкции процессов и условий вторичного минералообразования для прогноза трансформации вещества сульфидсодержащих хвостохранилищ в гипергенных условиях. Для её достижения решались следующие задачи: 1) определение состава вторичных новообразованных фаз, формирующихся в условиях лежалых хвостов на сульфидных минералах; 2) расчет pH-Eh условий устойчивости разнообразных минералов свинца в зоне гипергенеза Салаирских хвостохранилищ; 3) описание механизмов образования минеральной зональности с учетом электрохимических и физико-химических (термодинамических) взаимодействий при постепенном росте окислительного потенциала системы вода–порода со временем.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются отходы обогащения зоны окисления Au-Ag-содержащих барит-полиметаллических руд месторождений Салаирского рудного поля (г. Салаир, Кемеровская обл.) (рис. 1).

Салаирское рудное поле объединяет группу барит-полиметаллических месторождений, для которых характерно наложенное золото-серебряное оруденение, и широкое развитие зоны окисления. Рудные тела сложены сливными и прожилково-вкрапленными рудами



**Рис. 1:** Географическое положение, схема опробования и внешний вид хвостохранилища Талмовские Пески: черные прямоугольники – участки шурфов (разрезы 1 и 2).

гидротермально-метасоматического генезиса. Сульфиды, составляющие 2–7% от общей массы, представлены пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом с подчиненным количеством сульфосолей – блеклых руд (теннантит, тетраэдрит). К редким минералам рудных тел, обнаруженным в кварц-карбонатных штокверках, пересекающих барит-полиметаллические тела, относятся сульфосоли (пирсеит, полибазит), теллуриды серебра, золота и свинца (гессит, петцит, эмпрессит, алтаит), самородное золото и серебро [Bortnikova и др., 1995]. Жильные минералы: кварц, барит, кальцит, серицит и хлорит.

Начало эксплуатации Салаирских месторождений приходится на 30-е гг. XX в. Разрабатывались верхние, наиболее богатые части рудных тел из зоны окисления на Au и Ag. Для этих руд характерно сочетание неокисленных кварц-баритовых линз с рыхло сцементированным глинистым материалом. Руды обогащались гравитационным и флотационным методами. С 1932 по 1942 гг. отходы обогащения складировались в запруженное дамбой русло реки Малой Талмовой в виде ленты протяженностью 7 км и шириной ~30 м. После заполнения отходами получившегося искусственного пруда, ниже по течению соорудилась следующая дамба, и процесс повторялся. Мощность техногенных отложений не превышает 3 м, что составляет около 1 млн т [Bortnikova и др., 2021b].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный и химический состав материала хвостов изучен в 2-х вертикальных разрезах (по стенкам шурфов). Описана зональность и опробованы все визуально различающиеся слои. Из каждого слоя брались пробы ~0,5 кг в герметично закрывающиеся пластиковые пакеты (гришперы).

В лабораторных условиях пробы были гоменизированы и методом квартования разделены на части. Из первой была измерена влажность весовым методом, и затем сухие пробы были истерты для анализов. Из второй части были приготовлены пасты (твердое/вода = 2/1) для определения кислотно-основного баланса вещества [Sobek, 1978], и в них измерены значения pH (pH/Т-метром HI 9025 С, HANNA Instruments, США). Водные вытяжки (твердое/вода = 1/10) для определения концентраций подвижных форм элементов были приготовлены из третьей части проб. В водных вытяжках также были измерены значения pH и электропроводности. Концентрации основных ионов определялись методом

капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105-М» (Люмэкс, Санкт-Петербург). Микроэлементный состав определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Agilent 8800 (Agilent Technologies, США).

Исследование минерального состава осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ).

Для определения состава основных сульфидов Салаирских рудных тел были отобраны мономинеральные фракции пирита, сфалерита, галенита и халькопирита под биноклем из тяжелого шлиха фракции 0,1–0,25 мм. Вес каждой пробы составлял 100–200 мкг. Элементы-примеси в сульфидах определялись с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на спектрометре ARL-9900XP (Thermo Fisher Scientific Ltd).

Термодинамическое моделирование проведено с помощью пакета программ «NCh 0.6» [Шваров, 2008], включающего базу термодинамических данных UNITHERM, при 25 °С и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 20-компонентной системе  $H_2O-Na-Ca-Mg-K-Sr-Ba-Si-Al-Cl-C-S-P-Fe-Mn-Ag-Au-Cu-Zn$ , включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества. Окислительно-восстановительные условия задавались открытием системы по кислороду, кислотность создавалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с  $CO_2(газ)$ , соответствующим атмосферному, т.е.  $10^{-3,5}$  атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Вертикальное строение и минеральный состав вещества

Мощность разреза 1 составляет немногим больше 1 м, дальше в забое шурфа были вскрыты подстилающие почвы. Вертикальное строение участка хвостохранилища характеризуется большой неоднородностью, обусловленной гетерогенным составом складированных отходов.

Разрез 1 представлен субгоризонтальными слоями от светло-желтого до буро-коричневых цветов вещества разной степени окисленности. Общей характеристикой всей толщи является кислая среда с рН пасты 2,28–2,56 (при отношении вода/порода 1/2).

Наиболее низкие значения рН пасты определены в подстилающей почве, что свидетельствует о фильтрации образующейся кислоты вниз по разрезу (рис. 2).

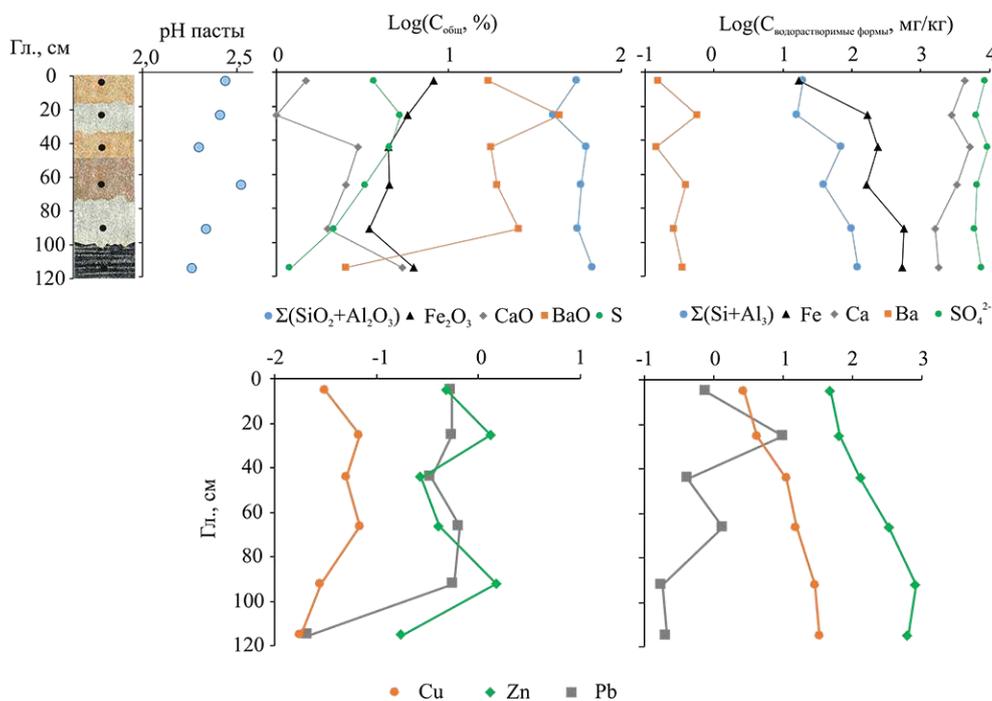
Распределение основных компонентов по разрезу (соотношение алюмосиликатных минералов и минералов рудных тел) отражает первичную зональность хвостов (рис. 2). Последующие процессы перераспределения вещества в условиях окислительного растворения выражаются в формировании подвижных (водорастворимых) форм элементов, их миграции в теле хвостов и переотложения в виде вторичных соединений. В водных вытяжках во всех горизонтах разреза наиболее высокие концентрации обнаружены для кальция и сульфатов, причем эти элементы распределены по разрезу подобно. Это свидетельствует о том, что гипс является основным вторичным минералом. Концентрации водорастворимых форм других элементов существенно ниже. С некоторыми колебаниями характерно увеличение водорастворимых форм металлов (Fe, Cu, Zn) вниз по разрезу. Наименьшее количество подвижных форм образует Pb, его концентрации в водных вытяж-

ках, в основном, составляют десятые и сотые доли мг/л.

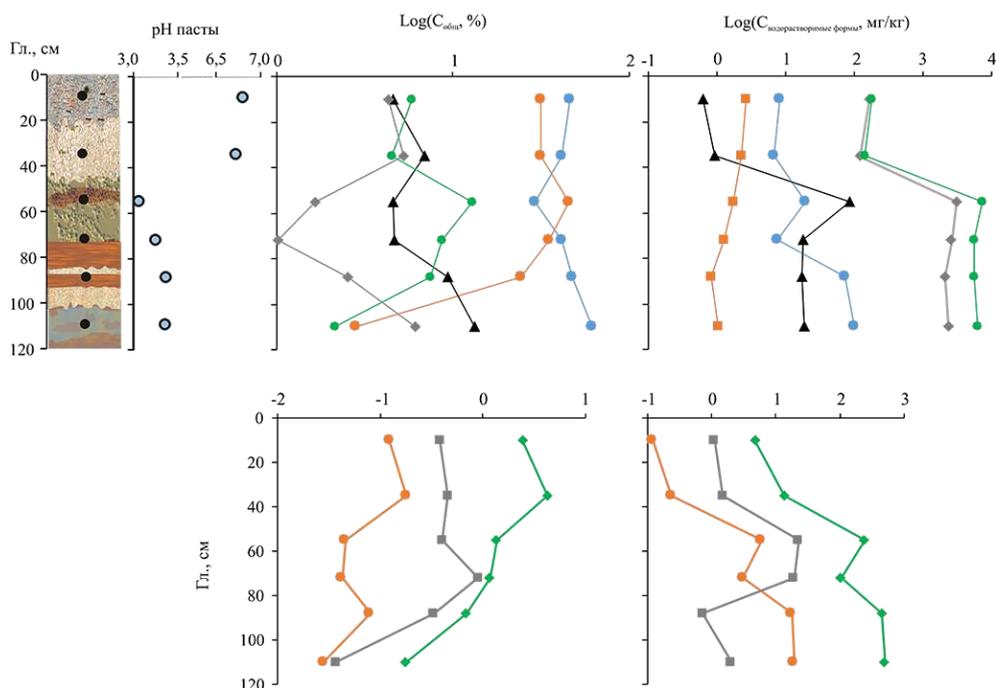
Разрез 2 сложен контрастным веществом. Верхние слои до гл. 35 см представлены малоокисленным веществом с нейтральной средой (рН пасты 6,26–6,45). Видимо, на этом участке сверху были складированы отходы переработки неокисленных кварц-баритовых линз, которые частично сохранялись в зоне окисления. Затем идут окисленные кислые горизонты (рН пасты 3,06–3,37). Распределение основных компонентов в этом разрезе также определяется чередованием слоёв с разным соотношением алюмосиликаты/барит (рис. 3). Количество водорастворимых форм существенно выше в окисленном веществе так же, как в разрезе 1, основной вторичный минерал – гипс.

### Минералогия тяжелой фракции

Исходные и вторичные малорастворимые минералы, формирующиеся в теле хвостов, были выделены путём отмывки тяжелого шлиха и последующего изучения полированной шашки под оптическим и сканирующим микроскопами. В процессе отмывки все водорастворимые формы были удалены, оставшиеся минералы и фазы представляли устойчивые инертные формы. К вновь образованным (а не унаследованным из зоны окисления) мы относили те минералы и фазы, кото-



**Рис. 2:** Строение разреза 1: распределение по вертикали значений рН пасты, концентраций элементов и их подвижных форм.



**Рис. 3:** Строение разреза 2: распределение по вертикали значений рН пасты, концентраций элементов и их подвижных форм. Условные обозначения аналогичны рис. 2.

рые представляли собой каймы по остаточным сульфидам, обрастающие их по всей поверхности зерна. Наличие частично замещённых зерен могло быть признаком их разложения и переотложения в условиях зоны окисления месторождения и дробления при переработке руды, когда на части поверхностей оставались наросты вторичные минералы, а часть (сколы) оставалась чистой.

Основу тяжелой фракции составляет барит. Остаточные рудные минералы в хвостах – это пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, встречаются единичные зерна арсенопирита, минералы группы тетраэдрит-теннантита, акантита, самородного золота.

Согласно данным РФА-СИ (табл. 1), в сульфидах (пирит, сфалерит, халькопирит, галенит) в значительных количествах присутствуют примеси металлов и металлоидов, которые при окислении активно переходят в поровые растворы и определяют состав образующихся вторичных фаз. Набор примесных элементов в каждом минерале индивидуален, из микропримесей в пирите это As, Sb, Hg, в сфалерите – Cd, Ni, Sb, в халькопирите Hg, а в галените – Cd, Ni, Sb, Se, Te.

*Пирит* – встречается в виде кристаллов кубической формы, обломков, реликтов, размер зерен колеблется от 10 до 320 мкм. Отмечаются включения халькопирита, сфалерита, апатита, беусита  $(Mn, Fe, Ca, Mg)_3(PO_4)_2$ , турмалина, Ag-тетраэдрита, прожилки пирротина. Пирит на-

ходится в сростании с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, баритом. Среди примесей отмечается As до 7600 г/т, Sb до 2500 г/т, Pb до 2,9%, Zn до 1,8% (табл. 1). По краям и в углублениях зерен отмечаются вторичные новообразованные фазы, по составу относящиеся к плюмбоарозиту и гидроксидам железа.

*Галенит* – изометричные зерна кубической формы, размерностью до 100 мкм. Частицы частично или полностью окислены, отмечены примеси Zn до 10%, Cu и Fe около 2%, а в дополнение к РФА СИ еще найден Вi до 4,77% (EDS). В зависимости от степени окисленности первичных зерен отмечается несколько последовательно отлагавшихся слоев вторичных фаз: 1) ковеллин; 2) англезит; 3) церуссит.

*Халькопирит* – встречается в виде обломков или включений в пирите, размерность зерен до 300 мкм. Внутри зерен отмечаются прожилки пирротина, содержит до 3,2% Zn (табл. 1).

*Сфалерит* – в виде самостоятельных зерен или как включения в пирите, на единичных зернах отмечены новообразования в виде пленок плюмбоарозита. Содержит до 3,7% Fe и 2% Cu (табл. 1).

*Арсенопирит* отмечается в виде единичных зерен размером до 100 мкм.

*Минералы группы тетраэдрит-теннантит* – это изометричные и удлиненные зерна с пленкой плюмбоарозита по периферии.

Вторичные фазы представлены двумя типами: мономинеральными и зональными.

**Таблица 1:** Распределение основных элементов-примесей в сульфидах (Fe, Zn, Cu, Pb – %, Cd, Ni, Hg, As, Sb, Te, Se – г/т) по данным РФА СИ

	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Hg	As	Sb	Te	Se
Пирит (8)	42,4– 47,8	0,034– 1,8	0,02– 0,9	0,088– 2,9	1,2– 44	н. о.– 820	н. о.– 1500	н. о.– 7600	20– 2500	н. о.– 2,5	н. о.– 24
Сфалерит (5)	0,78– 3,7	63,1– 69,8	0,38– 2,0	0,1– 0,39	1800– 2700	1300– 1800	н. о.– 600	н. о.– н. о.	14– 1300	н. о.– 2,2	н. о.– н. о.
Халькопирит (3)	28,4– 33,1	0,21– 3,2	29,8– 35,7	0,06– 0,64	н. о.– –43	140– 330	500– 800	н. о.– н. о.	н. о.– 400	н. о.– н. о.	н. о.– 3,8
Галенит (7)	0,17– 2,5	0,42– 10	0,055– 2,0	79,2– 82,4	520– 970	270– 980	н. о.– н. о.	н. о.– 46	н. о.– 730	61– 200	н. о.– 600

Примечание: н. о. – элемент не обнаружен; в скобках – количество анализов для каждого минерала.

**1. Мономинеральные вторичные фазы.** Гидроксиды железа (FeOOH) встречаются в виде кайм и зерен до полного замещения по пириту и сульфидным минералам (рис. 4 а–в). Среди примесей отмечаются: As до 0,83 мас. %, Sb до 1,80 мас. %, Pb до 3,64 мас. %, Zn до 1,61 мас. %, которые являются типичными для пирита (табл. 1).

По зернам галенита наблюдаются мономинеральные вторичные фазы, которые представлены англезитом или церусситом (рис. 4 г–е). Англезит (PbSO<sub>4</sub>) встречается в полуокисленных зернах галенита в пирите, часто имеет «губчатую», пористую текстуру. Церуссит (PbCO<sub>3</sub>) образует каймы (рис. 4г) и зерна полного замещения. Размерность частиц до 50 мкм. В зернах церуссита отмечены примеси Ni до 0,4 мас. %; Cu до 3,4 мас. %, а также включения пломбоярозита и барита. Если в галените присутствовало до 10% Zn (табл. 1), то в церуссите его не отмечено, что соответствует известной высокой миграционной способности этого металла в гипергенных условиях. При этом Ni и Cu остаются.

Пломбоярозит (Pb<sub>0,5</sub>Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) формирует каемки на поверхности зерен пирита, сфалерита, теннантита, барита, что происходит, очевидно, вследствие поступления Pb от соседних зерен галенита. Толщина новообразований достигает 10–15 мкм (рис. 5). Пломбоярозит состоит из слюдоподобных кристаллов таблитчатого облика. В химическом составе отмечены примеси (мас. %): Zn – 4,94; Cu – 1,87; P – 0,46; Sb – 0,63.

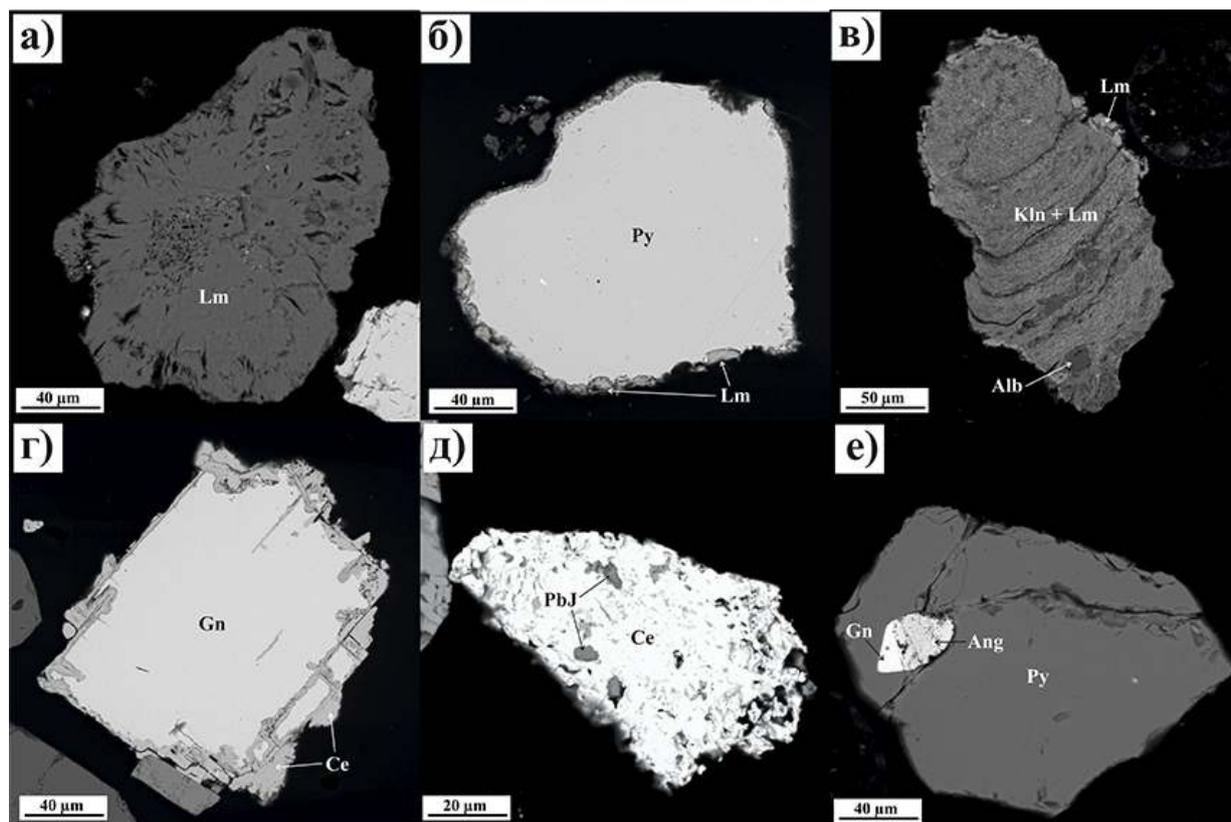
Обратим внимание на цинк, примесь которого достигает 5 мас. %, при том, что в более раннем свинцовом минерале церуссите (PbCO<sub>3</sub>) он отсутствовал. По сравнению с другими минералами свинца пломбоярозит требует более окислительных условий [Forray и др., 2010].

**2. Зональные фазы** – представлены разными по химическому составу слоями (каймами), последовательно нарастающими на первичные сульфидные минералы (преимущественно на галенит). Центральная часть таких зерен состоит из остаточного галенита, преимущественно округлой или овальной формы. Внутренняя часть каймы нередко состоит из ковеллина (CuS), толщина варьирует от 1–2 до 20–30 мкм. Затем нарастает слой англезита (PbSO<sub>4</sub>), который встречается как в виде тонких, натечных каемок, так и в виде плотных, зернистых текстур, мощность варьирует от 1–2 до 50 мкм (рис. 6). По химическому составу в виде примесей отмечены Cu – 7,80 мас. %; Ag – 4,51 мас. %. Во внешней кайме отлагается церуссит (PbCO<sub>3</sub>) натечной и пористой текстуры, мощность каемок до 10–15 мкм. Встречаются смешанные сростания этих вторичных минералов (рис. 6 в–г). Отметим, что окислению и замещению подвержен в первую очередь галенит, пирит остается почти нетронутым (рис. 6е).

В целом, последовательность отложения вторичных фаз и минералов, следующая:

1. замещение и обрастание галенита (PbS) ковеллином (CuS) – за счет сорбции меди на металл-дефицитной поверхности галенита и поступления сульфид-ионов из раствора;
2. образование англезита (PbSO<sub>4</sub>) в качестве пассивирующего слоя;
3. постепенное преобразование англезита в церуссит (PbCO<sub>3</sub>) с разрушением пассивирующего слоя англезита и интенсификацией окисления галенита.

Кроме того, зональное строение вторичных фаз отмечено на зернах *пироморфита* (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl)



**Рис. 4:** Мономинеральные вторичные фазы: а) зерно гидроксидов железа (Ght); б) пирит (Py) с тонкой каемкой гидроксидов железа (Ght); в) смесь каолинита (Kln) с гидроксидами железа (Ght) с включениями альбита (Alb); г) зерно галенита (Gn) с каемкой церуссита (Ce); д) зерно церуссита (Ce) с включениями п्लомбозита (PbJ); е) зерно англезита (Ang) по галениту (Gn) в пирите (Py).

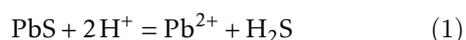
(рис. 7). В первом случае (рис. 7а) каймы вокруг пироморфита представлены гинсдалитом ( $PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$ ) и баритом. Во втором – в виде округлых включений и кайм замещения англезита и плёнок п्लомбозита (рис. 7б). Поскольку ранее пироморфит не был описан для Салаирского месторождения, то мы считаем, что он является новообразованным за время хранения.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Так как среди вторичных новообразованных фаз преобладающими являются Pb-содержащие минералы (плумбозит, англезит, церуссит), в первой части акцент сделан на расчетах, объясняющих образование соответствующих фаз. На рис. 8а представлена постепенная растворимость галенита в процессе поступления кислорода (изменение значений Eh) к его поверхности.

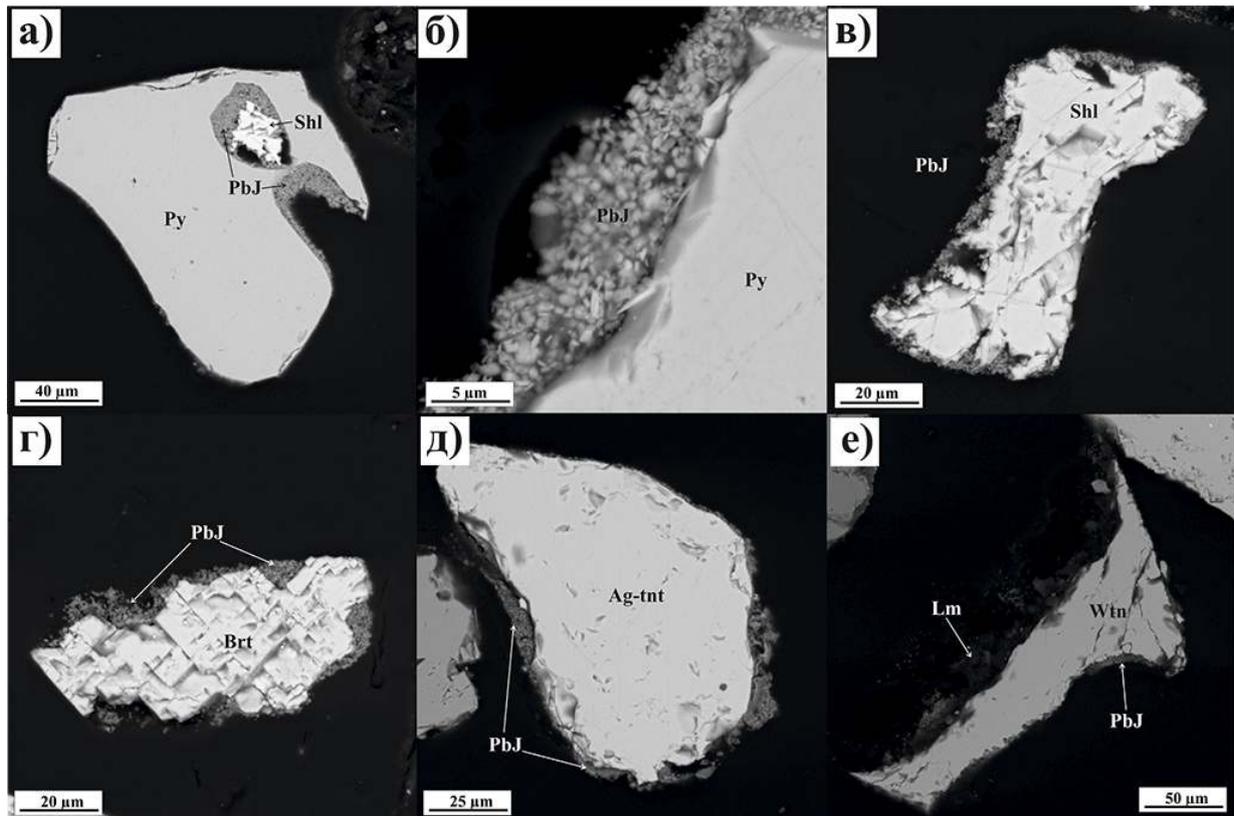
Главная особенность состоит в том, что в области устойчивости галенита, но при повышении окислительного потенциала среды, концентрация свинца в поровых растворах (или дренажных во-

дах) резко повышается, создавая условия к постепенному насыщению растворов ионами свинца и сульфата при Eh  $-0,036$  В и pH 5,63. Реакции идут следующим образом:



Во втором случае (рис. 8б) кислород необходим для окисления серы, и сульфат-ион начинает преобладать уже на втором шаге окисления. В присутствии других минералов (пирит/кальцит) растворимость галенита меняется. Например, в кислых растворах, когда начинает окисляться пирит, его растворимость понижается (сравни рис. 8а и б).

Концентрация свинца при pH 2,45 снижается более чем в 20 раз по сравнению с его количеством в системе без пирита. Это происходит потому, что при растворении  $FeS_2$  в растворе много сульфат-ионов, до 416 мг/л, а из реакции (2) следует, что этот фактор сдвигает равновесие влево, т.е. в область устойчивости галенита. Обратим внимание и на высокие концентрации в рас-



**Рис. 5:** Пломбоярозит на поверхности первичных минералов: а) внутри зерна пирита (Py) пломбоярозит (PbJ) заполняет полость с включением сфалерита (Spl); б) слюдоподобные таблитчатые кристаллы пломбоярозита (PbJ) на поверхности пирита (Py); в) каемка пломбоярозита (PbJ) на сфалерите (Spl); г) каемка пломбоярозита (PbJ) на барите (Brt); д-е) каемка пломбоярозита (PbJ) и лимонита (Lm) на теннантите (Tnn).

творе сульфидной серы (значит, равновесие (1) также сдвигается влево), а также на то, что галенит устойчив при более высоких Eh в кислых условиях, до +0,15 В, вызванных растворением пирита.

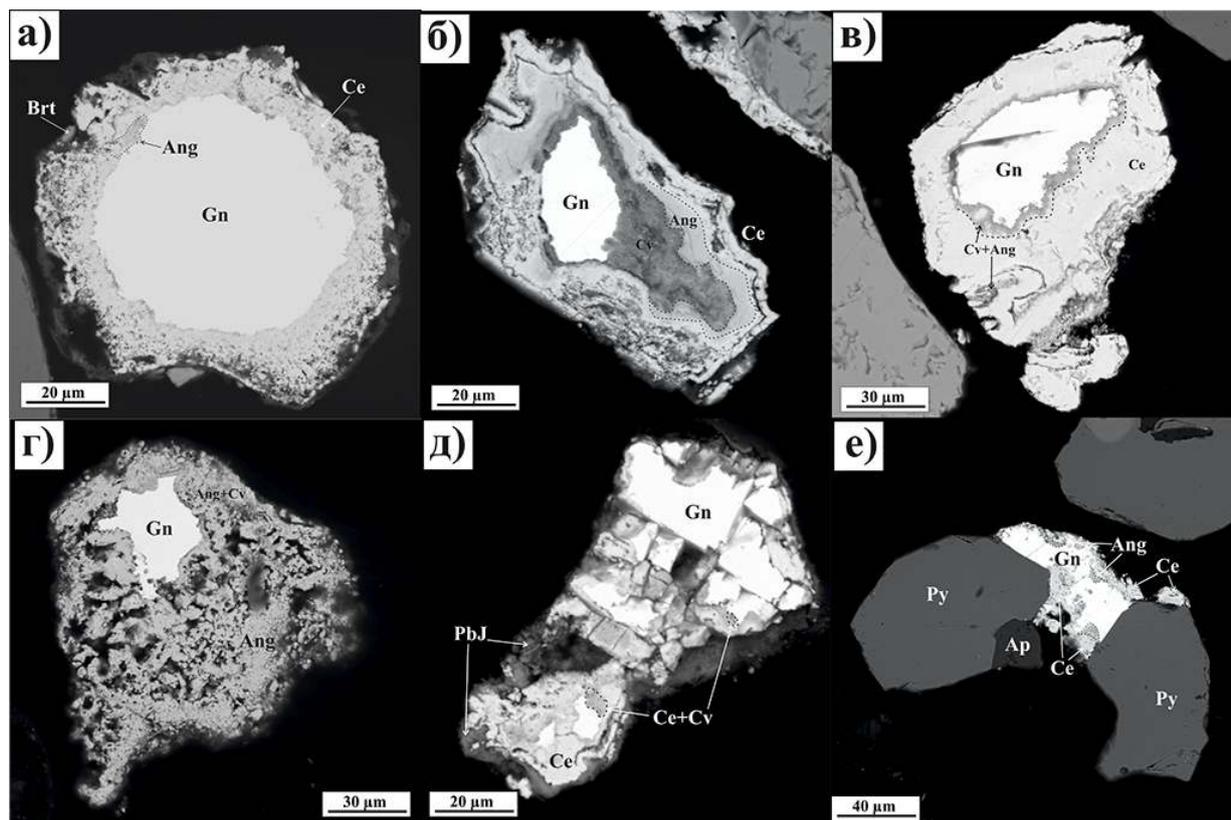
На первый взгляд, вышесказанное противоречит утверждению электрохимии о том, что «в смеси сульфидные минералы окисляются с другими скоростями, чем по отдельности, что объясняется образованием гальванических пар. Пирит имеет более высокий электрохимический коррозионный потенциал (ЭП), чем большинство сульфидов, поэтому в смеси с ними он действует как катод и растворяется медленнее, а другие сульфиды действуют как анод и растворяются быстрее» [Holmes u Crundwell, 1995]. По данным этих авторов, ЭП пирита равен 0,63 В, а галенита 0,28 В. Однако причина состоит в том, что нельзя сопоставлять процессы при различных pH, ведь это один из главных факторов, влияющих на поведение в зоне гипергенеза.

Что происходит с галенитом в случае присутствия кальцита, понятно из графиков на рис. 8в.

В щелочных растворах при pH 8,3 концентрация свинца сначала мало отличается от таковой для его индивидуальной растворимости, однако при Eh -0,20 В дополнительно появляется церуссит, и концентрация свинца становится в 3 раза ниже, чем в слабоокислительных условиях (0,51 мг/л при Eh 0,15 В и 0,17 мг/л при Eh -0,2 В). Это означает, что в равновесии с кальцитом в щелочных растворах гипергенные изменения галенита начинаются раньше, обуславливая более низкую миграцию его в растворах.

Стехиометрическая растворимость всех минералов свинца, обнаруженных нами при натуральных исследованиях вещества хвостохранилища Талмовские Пески, показана в табл. 2. Для галенита было задано значение Eh (-0,04 В), когда он еще устойчив, но подвержен окислению. Обратим внимание на то, что кальцита в исходной ассоциации не было, однако церуссит образуется при обычных атмосферных значениях P<sub>CO2</sub>, т.е. 10<sup>-3,5</sup>.

Сравнивая устойчивость минералов свинца, можно сказать, что окисление приводит сначала

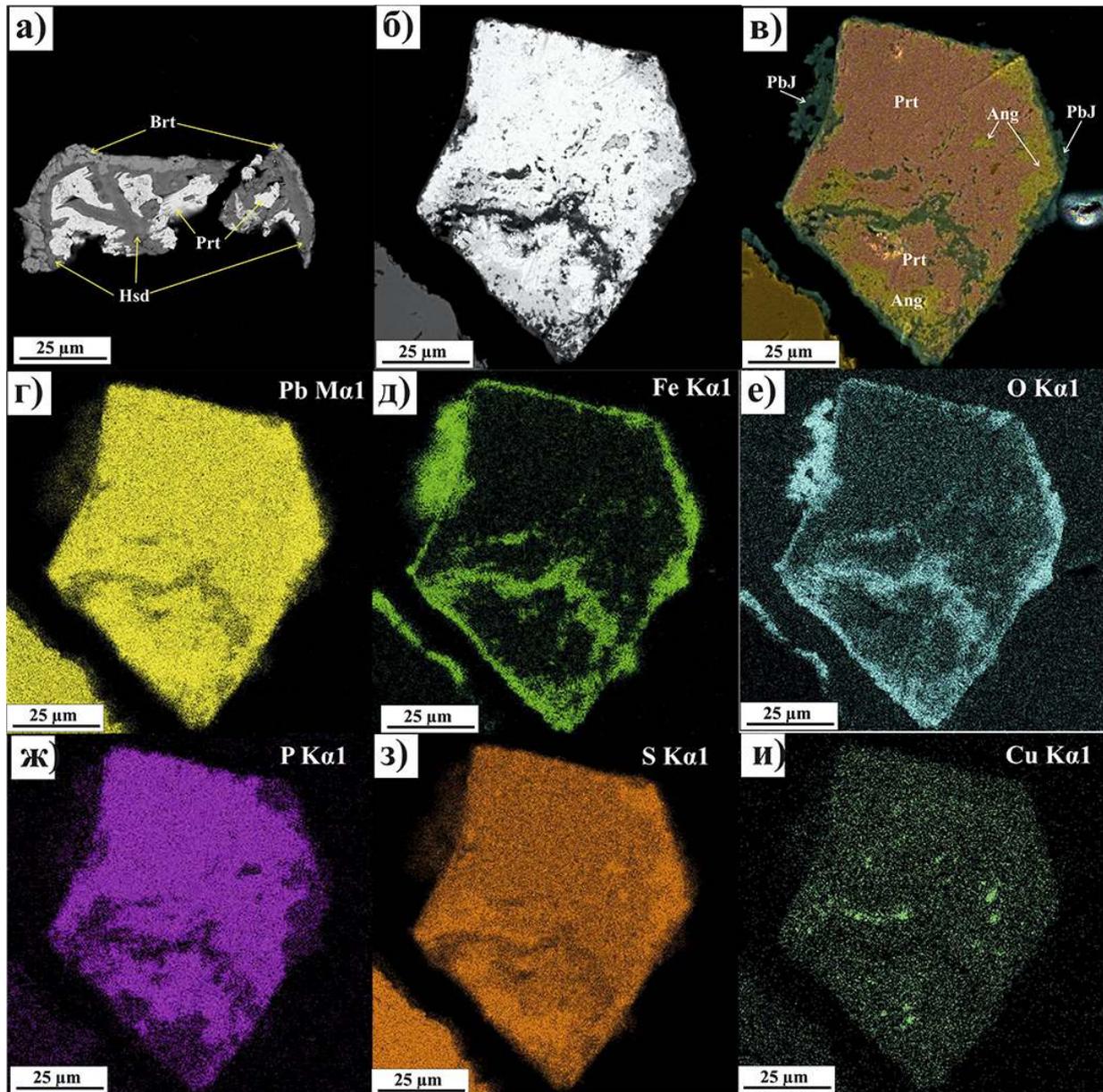


**Рис. 6:** Зональные каймы, образованные по галениту: а) округлое зерно галенита (Gn) с небольшими включениями англеизита и внешней каймой церуссита, отмечаются включения барита (Brt); б) натечное зональное зерно по галениту (Gn): внутренняя часть представлена ковеллином (Cv), который сменяется на англеизит (Ang), затем на церуссит (Ce); в) натечное зональное зерно церуссита (Ce) по галениту (Gn) с внутренней каемкой по галениту, состоящей из смеси англеизита с ковеллином (Cv+Ang); г) пористая каемка англеизита (Ang), вокруг галенита (Gn), по периферии остаточного зерна кайма, состоящая из смеси англеизита с ковеллином (Ang+Cv); д) зерно галенита (Gn), окисленное и раздробленное на контактах по кубу, по составу представлена смесью церуссита с ковеллином (Ce+Cv), по внешнему контуру зерна каемка пломбоярозита (PbJ); е) окисленный галенит (Gn) с каемками англеизита (Ang) и церуссита (Ce) в сростании с неокисленным пиритом (Py) и апатитом (Ap).

ла к его накоплению и концентрациям в поровых водах до 29 мг/л (pH 5,61; Eh 0,31 В), что имеет итогом образование англеизита (рис. 6). Возрастание щелочности раствора ведет к образованию церуссита. В этом случае pH близок к нейтральному значению 6,77. Выше мы отмечали, что для Салаирских хвостохранилищ пироморфит обнаружен лишь в последние годы за время хранения. Это очень устойчивый минерал, как и все фосфаты [Zhao и др., 2014], он обеспечивает низкие содержания свинца в поровых водах (на рис. 6е можно видеть и апатит). Фосфат ионов может быть при этом менее 0,1 мг/л, хлоридов – около 0,01 мг/л. Неожиданно высокой оказалась устойчивость пломбоярозита, концентрация свинца в растворе в равновесии с ним всего около 0,58 мг/л, однако

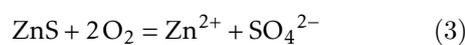
pH самый низкий, т.е. 4,8. Данные для пломбоярозита с формулой  $Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$  были взяты из работы [Forray и др., 2010], а именно  $-3118,1 \pm 4,6$  кДж/моль. Эти авторы предлагают диаграмму полей устойчивости минералов свинца при фиксированных концентрациях задаваемых компонентов (рис. 9). Согласно этим данным, наши растворы действительно попадают в поле устойчивости пломбоярозита.

**Обобщенная физико-химическая модель преобразования вещества и образование вторичных фаз.** Особенность хвостохранилища Талмовские Пески состоит в том, что в их составе присутствуют карбонаты. Величина pH дренажных растворов определяется соотношением содержаний минералов, производящих и потребляющих кислоты, а также скоростями выветривания этих ми-



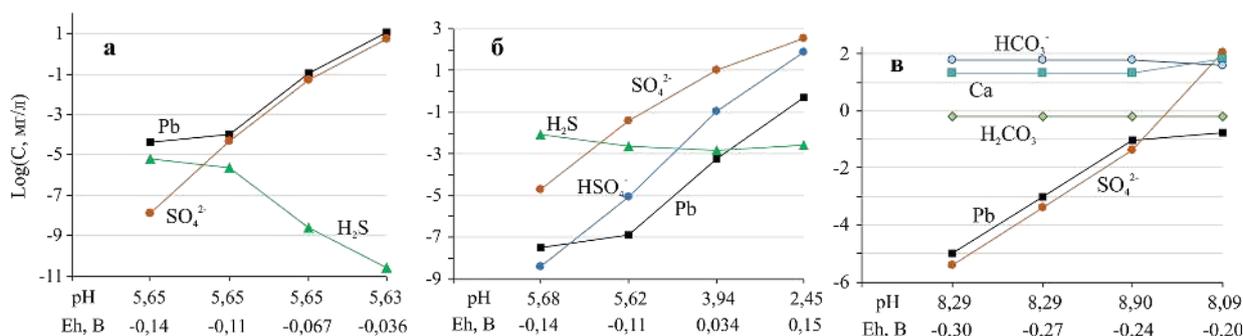
**Рис. 7:** Зональное строение зерен пироморфита: а) зерно пироморфита (Prt) обрамляют каймы гинсдалита (Hsd), тогда как барит (Brt) обрамляет гинсдалит; б) зерно пироморфита (Prt) в режиме BSE с каемками и включениями англезита (Ang) и плюмбопирозита (PbJ); в) картированное зерно с выделенными минеральными фазами; г–и) элементное картирование SEM-EDS по Pb, Fe, O, P, S, Cu.

нералов. Однако нужно понимать, что, несмотря на высокую скорость растворения карбонатов по сравнению с сульфидами, сам процесс растворения зависит от того, сколько растворилось пирита и каков pH раствора. Более того, нами не обсуждался вопрос о том, что галенит и сфалерит практически не производят кислоту, а только поставляют тяжелые металлы в сульфатные растворы (реакции (1)–(3)):



Согласно данным [Lasaga и др., 1994], кварц будем считать инертным при термодинамических расчетах, а осаждение вторичных продуктов (гетит, англезит, церуссит и др.) будем принимать «мгновенным». Для первых расчетов выбрана ассоциация (моль): кварц 0,001, пирит 0,1, галенит 0,05, сфалерит 0,02, халькопирит 0,01, кальцит 0,2; 0,25 и 0,3.

На рис. 10а показаны результаты расчетов окисления сульфидов в условиях недостатка кальцита, который растворяется по мере образо-



**Рис. 8:** Изменение состава раствора при окислении одного галенита (а) и галенита в присутствии пирита (б) или кальцита (в) по данным термодинамического моделирования при 25 °С, общем давлении 1 атм.,  $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$  атм. Исходное количество минералов 0,1 и 0,01 моль/кг  $H_2O$  соответственно.

**Таблица 2:** Устойчивость минералов свинца при 25 °С. Концентрация приведена в мг/л

	Галенит	Англезит	Церуссит	Пироморфит	Pb-ярозит*
pH	5,63	5,61	6,77	5,78	4,78
Eh	-0,04	0,31	0,24	0,30	0,50
Pb <sub>общ</sub>	11,44	29,01	3,23	0,24	0,58
$HCO_3^-$	0,13	0,12	1,77	0,18	0,02
$H_2CO_3$	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
$SO_4^{--}$	5,25	13,12	–	–	1,06
$Cl^-$	–	–	–	0,008	–
$HPO_4^{--}$	–	–	–	0,002	–
$H_2PO_4^-$	–	–	–	0,065	–
$PO_4_{общ}$	–	–	–	0,067	–

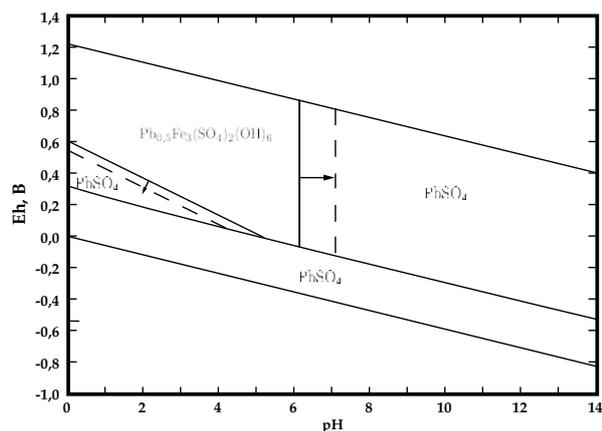
\* появляются следы гетита.

вания кислых растворов, и уже на третьем шаге при pH 7,13 исчезает из ассоциации. По мере развития процесса пирит замещается гетитом, галенит – англезитом, происходит замещение минералов Cu(I) (халькопирит → халькозин → медь самородная → куприт), а цинк весь остается в растворе, поскольку сульфаты его обладают максимальной растворимостью. Кальций переходит в гипс по мере достижения раствором произведения его растворимости.

Таким образом, при pH 2,1 остается типичная кора выветривания – кварц, гетит, гипс и англезит. Такой ассоциации нами не найдено, как и предшествующих ей с самородной медью,  $Cu_2O$  и  $CuO$ . Скорее всего, pH поровых вод составлял около 3 ед. Изменение состава растворов показано на рис. 10в. По мере окисления пирита концентрации железа в растворе резко возрастают, оно

переходит в раствор в виде  $Fe^{++}$  и  $FeSO_4$ , даже в равновесии с гетитом. Концентрации меди ограничены формированием вторичных минералов, однако на последних двух шагах ее концентрация в растворе возрастает вплоть до 635 мг/л (зависит от исходного количества халькопирита в ассоциации), поскольку карбонаты меди имеют высокое произведение растворимости (например, азурит). Меньше всего в растворе свинца и кремния, поскольку их минералы устойчивы в гипергенных условиях. Также хотелось бы обратить внимание на то, что уже при отрицательных значениях Eh, на втором шаге окисления сульфидов, сера преобладает сульфатная, и пирит находится в равновесии с сульфатной серой.

Вторая модель была рассчитана для условий избыточного количества кальцита, при этом количество сульфидов оставалось прежним, как



**Рис. 9:** Eh-pH диаграмма системы S–O–Fe–Pb–H<sub>2</sub>O при 25 °C [Forray и др., 2010] при активностях S и Fe 10<sup>-3</sup> моль/л и для свинца 10<sup>-6</sup> (сплошная линия) и 10<sup>-8</sup> (пунктир).

и Eh-pH параметры в системе (для удобства сравнения результатов) (рис. 10 б, г).

Обращает на себя внимание, что уже при соотношении Py/Cal 0,1/0,25 результирующие растворы имеют pH около 7, т.е. нейтральный. При этом непосредственно кальцит, как фаза, присутствует только в первых четырех вариантах, потом при нейтрализации кислых растворов он полностью расходуется при pH 7,1, когда окислены все сульфиды. Далее устойчивы только вторичные минералы и исходный инертный кварц. Из вторичных минералов свинца по галениту образуются англезит и церуссит, как и в описанных нами шлихах. В таких нейтральных растворах устойчив оказался цинкит ZnO, реально его не было найдено, а цинк входит в виде примеси во вторичные минералы. Общие концентрации металлов в растворе низки, не соответствует качеству природных вод только цинк (рис. 10г).

Что же произойдет, если добавить в ассоциации кальцита до 0,3 моль? Во-первых, pH повысится до 7,72, кальцит будет присутствовать всегда до последних ступеней взаимодействия, вместо англезита появится церуссит. Количество цинка в растворе понизится до 21 мг/л. Неудовлетворительным останется количество сульфата в растворе до 1,2 г/л (ПДК 500 мг/л). Свободный сульфат в растворе остается потому, что не хватает кальция, чтобы больше осадить гипса, и свинца, чтобы осадить больше англезита. Самый известный из катионов, образующих нерастворимый сульфат – это барий. В техногенных телах он будет связывать сульфатную серу.

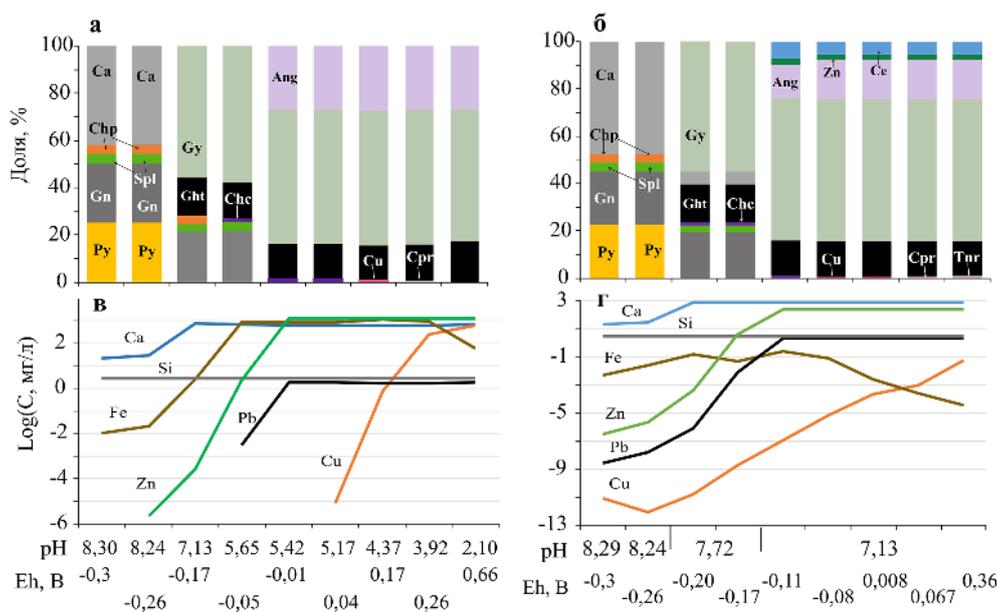
## ОБСУЖДЕНИЕ

За период около 90 лет продукты переработки руд, складированные в хвостохранилище Талмовские Пески, активно подверглись процессам окисления, растворения и осаждения, что способствовало формированию разных по химическому и минеральному составу горизонтов. Несмотря на присутствие значительного количества карбонатов, обилие мелкозернистых сульфидов контролирует общий геохимический баланс, способствуя формированию повышенной кислотности и возникновению типичных условий кислых дренажных вод на хвостохранилище.

Доказательством активного окисления и перераспределения металлов и металлоидов по хвостохранилищу является образование вторичных минералов. Новообразованные минеральные фазы, сформировавшиеся в условиях окисления хвостов, чаще всего представлены каймами Pb-содержащих минералов – плюмбоарозита, англезита, церуссита, в меньшей степени представлены разностями гидроксидов железа, пироморфита и гинсдалита.

В зависимости от конкретного минерала, его потенциал покоя, который задается не только свойствами самого минерала, но и в большей степени составом окружающих растворов электролитов (pH и Eh среды, анионным и катионным составами, константами устойчивости комплексных соединений, содержаниями растворенных газов и пр.), возможна реализация различных вариантов преобразования исходных минералов, как сочетания химических и электрохимических процессов. Важно отметить, что главным отличием химических и электрохимических реакций в гетерогенных условиях является то, что во втором случае участники реакций разделены в пространстве, и взаимодействия происходят на различных участках системы, выступающих в роли анода или катода, а также происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

Chopard и др. [2017] в течение 200 дней наблюдали за пятью ячейками со смесью сульфидов и сравнивали с химическим выветриванием ассоциаций каждого сульфида с инертным кварцем. Результаты показали, что пирит гальванически защищен на протяжении всего эксперимента в смеси кварц/пирит/халькопирит и частично защищен в ассоциации кварц/пирит/сфалерит. При этом в присутствии FeS<sub>2</sub>: а) выщелачивание Cu значительно ускоряется из халькопирита, а Zn, Mn и Cd из сфалерита; б) халькопирит более окислен, чем сфалерит. Такое поведение можно объяснить различными итоговыми pH систе-

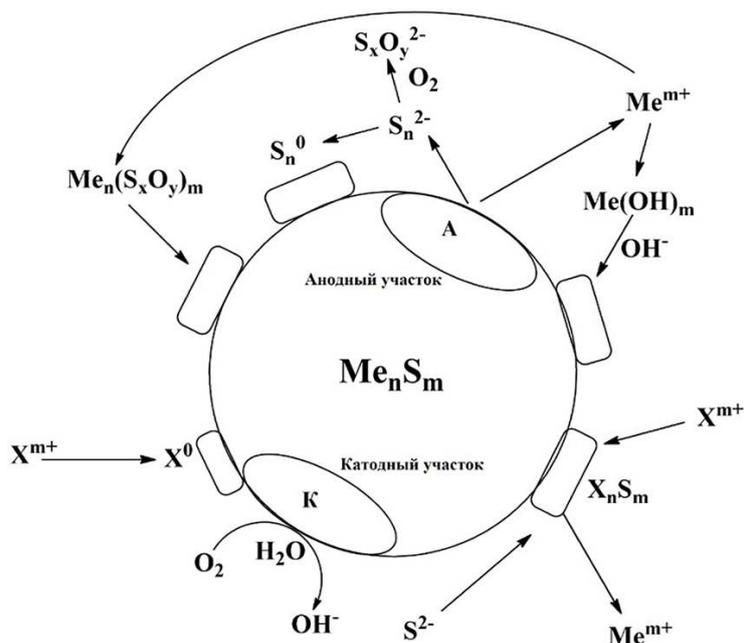


**Рис. 10:** Изменение ассоциаций минералов (а, б) и состава раствора (б, г) при окислении сульфидов по данным термодинамического моделирования (25 °С,  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм.}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ атм.}$ ). Исходное содержание кальцита 0,2 (а, в) и 0,25 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  (б, г). Сокращенные названия минералов: Py – пирит, Gn – галенит, Chr – халькопирит, Spl – сфалерит, Ca – кальцит, Gy – гипс, Ght – гетит, Ang – англезит, Cht – халькозин, Cu – медь самородная, Cpr – куприт, Znc – цинкит, Ce – церуссит, Tnr – тенорит.

мы, концентрациями Fe гораздо более высокими в первом случае. Заканчивая обсуждение этого вопроса, приведем теоретическую схему возможных процессов на поверхности зерен сульфида (рис. 11) и подчеркнем, что как в абиотических, так и биотических системах перенос потенциалов может совершаться на микро- и макроуровнях.

В ходе растворения исходного сульфидного минерала  $\text{Me}_n\text{S}_m$  при контакте с раствором электролита (в данном случае, с поровым раствором), в первом приближении мы предполагаем выход в раствор катионов исходного металла и постепенное окисление сульфидной серы с последующим переосаждением металла в виде малорастворимых оксо-гидроксидных фаз или сульфатов, карбонатов, фосфатов и т.д. При этом образовавшиеся соединения постепенно могут преобразовываться в более термодинамически стабильные фазы. Постепенное окисление сульфидной серы может приводить к образованию полисульфидных фаз и их дальнейшему окислению до элементарной серы или сульфатов/полисульфатов. С другой стороны, при окислении одиночного кристалла сульфида возможно образование различных соединений с менее электрохимически активными металлами из раствора, когда на поверхности могут образовываться как сульфиды металлов (за счет восстановления), так и фазы с другими анионами.

Минералы группы ярозита, как и другие сульфиды металлов, отражают процессы выветривания [Frau *u др.*, 2009; Grasby *u др.*, 2022]. Обычно они занимают строго определенную позицию между подзоной выщелачивания и «железной шляпой», образуя собственный горизонт на месторождениях, преобразованных в аридных-семиаридных климатических условиях [Kайго-родова *u др.*, 2018]. Ярозит образуется при  $\text{pH} < 2,5$ , однако обзор природных минералообразующих систем показал, что на испарительном барьере диапазон кислотности увеличивается до значений  $\text{pH} 2,6\text{--}5,0$  и более [Chapman *u др.*, 1983; Frau *u др.*, 2009; Long *u др.*, 1992]. Pb- и Pb-As-содержащие ярозиты относительно стабильны при значениях  $\text{pH}$  выше 6 на отходах [Shahhosseini *u др.*, 2019]. При переизбытке воды ярозит будет трансформироваться в гетит, гематит и/или другие термодинамически стабильные минеральные фазы, что приведет к высвобождению значительного количества кислоты и ранее удерживаемых микроэлементов [Tosca *u др.*, 2008; Vithana *u др.*, 2015; Zolotov *u Shock*, 2005]. Также плюмбоярозит может образоваться в узкоограниченных  $\text{pH}$ -Eh условиях из галенита и англезита [Forray *u др.*, 2010]. При этом образование кайм ярозита ограничивает доступ окислителей к непрореагировавшим частицам сульфидов [Biswas *u др.*, 2017; Shahhosseini *u др.*, 2019].



**Рис. 11:** Теоретическое представление поведения одиночного кристалла сульфида при контакте с раствором электролита. [Chandra *и др.*, 2009; Qin *и др.*, 2015; Wang *и др.*, 2020]: А – анодный участок; К – катодный участок;  $Me_nS_m$  – исходный сульфид металла;  $S_n^{2-}$  – полисульфид-анионы;  $S_n^0$  – элементарная сера;  $S_xO_y^{2-}$  – оксоанионы серы;  $Me^{m+}$  – катионы исходного металла;  $Me(OH)_m$  – переосаждение оксигидроксидов металлов;  $Me_n(S_xO_y)_m$  – переосаждение оксосолей серы (в основном – сульфаты металлов);  $X^{m+}$  – менее электрохимически активный металл, чем исходный;  $X^0$  и  $X_nS_m$  – восстановленный на поверхности менее электрохимически активный металл и переосажденный его сульфид

Образование алюминий-фосфат-сульфатных фаз, в виде гинсдалита, объясняется активной сорбцией свинца через механизм диффузии и катионообмена при pH 3,5–5,5, посредством прямой замены Ca на Pb в кристаллической решетке. Поскольку алюминий-фосфат-сульфатные фазы считаются очень стабильными, они имеют большой потенциал для длительного хранения отходов свинца [Owen *и др.*, 2021].

Другим малорастворимым вторичным минералом свинцовых и свинцово-цинковых месторождений является пироморфит, который образуется как в почвенном слое в результате взаимодействия гидроксидов железа с ионами  $Pb^{2+}$  и гидроксиапатита [Epp *и др.*, 2019; Gomes *и др.*, 2022; Ogawa *и др.*, 2020; Zhang *и др.*, 1997], так и при длительном окислении и замещении церуссита или англезита растворами фосфатов [Смирнов, 1955; Aide *и Braden*, 2018; Li *и др.*, 2018; Maneck *и др.*, 2020]. Согласно [Li *и др.*, 2018] в диаграмме устойчивости минералов, в зависимости от pH и активности  $H_2PO_4^-$ , когда в растворе присутствует  $Cl^-$ , англезит доминирует в минералообразовании в растворах с pH 2,0–6,8, в основном при низкой концентрации  $H_2PO_4^-$  (ме-

нее  $10^{-12}$  мМ). При pH > 6,8 преобладает церуссит. Пироморфит образуется до тех пор, пока концентрация  $H_2PO_4^- > 10^{-12}$  мМ. Образование пироморфита в отвалах хвостохранилища свидетельствует о постепенном ограничении подвижности Pb в окружающей среде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На материале хвостов Талмовских Песков показано активное окисление сульфидов, перераспределение металлов и металлоидов и образование вторичных минеральных фаз. Новообразованные минеральные фазы, сформировавшиеся за 90-летний период, чаще всего представлены мономинеральными и зональными каймами Pb-содержащих минералов – плумбоярозита, англезита, церуссита, в меньшей степени разностями гидроксидов железа, пироморфита, гинсдалита и ковеллина.

На хвостохранилище можно выделить следующие процессы преобразования вещества, способствующие осаждению вторичных минералов:

- а) замещение и обрастание галенита (PbS) ковеллином (CuS) за счет сорбции меди на металл-дефицитной поверхности и поступления сульфид-ионов из раствора;
  - б) образования нестабильной фазы англезита (PbSO<sub>4</sub>) на поверхности галенита и плюмбоярозита (Pb<sub>0,5</sub>Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) на поверхности пирита, сфалерита, блеклых руд в качестве пассивирующего слоя;
  - в) постепенное преобразование англезита в церуссит (PbCO<sub>3</sub>) с разрушением пассивирующих каемок на галените. В это время плюмбоярозит может разлагаться до гидроксидов железа с переходом сульфата в раствор. Помимо этого, при длительном окислении и замещении англезита или церуссита, образуется пироморфит (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), а также гинсдалит (PbAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>) при взаимодействии с алюминий-фосфат-сульфатными растворами.
2. Определены рН-Eh условия устойчивости минералов свинца (галенита, англезита, церуссита, пироморфита, плюмбоярозита) при 25 °С в зоне гипергенеза для хвостохранилища.
3. Предложен вариант физико-химической модели преобразования вещества и вторичных фаз для хвостохранилища. Рассчитаны ассоциации минералов, значения рН и Eh растворов в условиях дефицита и избыточного количества кальция в равновесии с СО<sub>2</sub>(газ). При дефиците кальция в системе, в результате полного окисления (рН 2.1) будет образовываться типичная кора выветривания с кварцем, гетитом, гипсом и англезитом. Тогда как при избыточном количестве кальция будут образовываться растворы с рН около 7, т.е. нейтральные, с преобладанием кварца, гетита, гипса, англезита и церуссита.

Работа выполнена по госзаданию ИГМ (122041400237-8) и ИНГГ СО РАН (0266-2022-0028) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00126). Аналитические работы выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортникова С. Б., Абросимова Н. А., Девятова А. Ю. *и др.* Летучесть химических элементов при дегидратации вторичных сульфатов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2022. — Т. 333, № 1. — С. 121–133. — DOI: [10.18799/24131830/2022/1/3196](https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3196).
- Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Бессонова Е. П. Геохимия техногенных систем / под ред. Г. Н. Аношина. — Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2006. — С. 169.
- Бортникова С. Б., Юркевич Н. В., Еделев А. В. *и др.* Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2021. — Т. 332, № 2. — С. 26–35. — DOI: [10.18799/24131830/2021/2/3040](https://doi.org/10.18799/24131830/2021/2/3040).
- Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Каюмов А. А. Основные принципы выбора способов разделения полиметаллических концентратов с близкими свойствами сульфидных минералов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2016. — Т. 216, № 2. — С. 140–154.
- Кайгородова Е. Н., Карташов П. М., Петров В. А. Минералы надгруппы алунита из зоны окисления золото-сульфидного месторождения Радужное (Кабардино-Балкария) // Металлогения древних и современных океанов. — 2018. — С. 179–182.
- Оленченко В. В., Кучер Д. О., Бортникова С. Б. *и др.* Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электротомографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир) // Геология и геофизика. — 2016. — Т. 57, № 4. — С. 782–795. — DOI: [10.15372/GiG20160410](https://doi.org/10.15372/GiG20160410).
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. — М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1955. — С. 332.
- Черкасова Е. В., Мироненко М. В., Сидкина Е. С. Кинетико-термодинамическое моделирование кислотного дренажа объединенной технологической пробы с месторождения Павловское (архипелаг Новая Земля, о. Южный). Предварительная оценка // Геохимия. — 2021. — Т. 66, № 2. — С. 183–190. — DOI: [10.31857/S0016752521020035](https://doi.org/10.31857/S0016752521020035).
- Шваров Ю. NCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. — 2008. — Т. 8. — С. 898–903.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Зона гипергенеза рудных месторождений. — М : Изд-во МГУ, 1978. — С. 229.
- Aide M., Braden I. Lead Sequestration in the Soil Environment with an Emphasis on the Chemical Thermodynamics Involving Phosphate as a Soil Amendment // Review and Simulations, International Journal of Applied Agricultural Research. — 2018. — Vol. 13, no. 1. — P. 9–19.

- Biswas A., Hendry M. J., Essilfie-Dughan J. Geochemistry of arsenic in low sulfide-high carbonate coal waste rock, Elk Valley, British Columbia, Canada // *Science of The Total Environment*. — British Columbia, Canada, 2017. — Vol. 579. — P. 396–408. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2016.11.084](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.084).
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., *et al.* The Geochemistry of Acid Mine Drainage // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* / ed. by H. D. Holland, K. K. Turekian. — Oxford : Elsevier, 2014. — P. 131–190. — DOI: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0).
- Bortnikova S. B., Airiants A. A., Lasareva E. V., *et al.* Mineralogical forms of precious metals in oxidized ores of the Salair mine, West Siberia, and their importance in the metallurgical treatment // *Process Mineralogy XIII: Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques and Other Industrial Problems*. — 1995. — P. 213–223.
- Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Gaskova O. L., *et al.* Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage // *Chemical Geology*. — 2021a. — Vol. 586. — P. 120623. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120623](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120623).
- Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Gaskova O. L., *et al.* Element transfer by a vapor-gas stream from sulfide mine tailings: from field and laboratory evidence to thermodynamic modeling // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2021b. — Vol. 28, no. 12. — P. 14927–14942.
- Carbone C., Dinelli E., Marescotti P., *et al.* The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2013. — Vol. 132. — P. 188–200. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.07.001).
- Chandra A., Agrawal R. C., Mahipal Y. K. Ion transport property studies on PEO–PVP blended solid polymer electrolyte membranes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2009. — Vol. 42, no. 13. — P. 135107. — DOI: [10.1088/0022-3727/42/13/135107](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/13/135107).
- Chapman B. M., Jones D. R., Jung R. F. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams // *Geochim Cosmochim Acta*. — 1983. — Vol. 47, no. 11. — P. 1957–1973. — DOI: [10.1016/0016-7037\(83\)90213-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90213-2).
- Chopard A., Plante B., Benzaazoua M., *et al.* Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides // *Chemosphere*. — 2017. — Vol. 166. — P. 281–291. — DOI: [10.1016/j.chemosphere.2016.09.129](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.129).
- Epp T., Marks M. A. W., Ludwig T., *et al.* Crystallographic and fluid compositional effects on the halogen (Cl, F, Br, I) incorporation in pyromorphite-group minerals // *American Mineralogist*. — 2019. — Vol. 104, no. 11. — P. 1673–1688. — DOI: [10.2138/am-2019-7068](https://doi.org/10.2138/am-2019-7068).
- Forray F. L., Smith A. M., Drouet C., *et al.* Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite // *Geochim Cosmochim Acta*. — 2010. — Vol. 74, no. 1. — P. 215–224. — DOI: [10.1016/j.gca.2009.09.033](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.033).
- Frau F., Ardau C., Fanfani L. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2009. — Vol. 100, no. 2/3. — P. 105–115.
- Gomes F. P., Barreto M. S. C., Amoozegar A., *et al.* Immobilization of lead by amendments in a mine-waste impacted soil: Assessing Pb retention with desorption kinetic, sequential extraction and XANES spectroscopy // *Science of The Total Environment*. — 2022. — Vol. 807. — P. 150711. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.150711](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150711).
- Grasby S. E., Percival J. B., Bilot I., *et al.* Extensive jarosite deposits formed through auto-combustion and weathering of pyritiferous mudstone, Smoking Hills (Ingniryuat), Northwest Territories, Canadian Arctic – A potential Mars analogue // *Chemical Geology*. — 2022. — Vol. 587. — P. 120634. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120634](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120634).
- Holmes P. R., Crundwell F. K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution // *Hydrometallurgy*. — 1995. — Oct. — Vol. 39, no. 1–3. — P. 353–375. — DOI: [10.1016/0304-386x\(95\)00041-e](https://doi.org/10.1016/0304-386x(95)00041-e).
- Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Makarov V. N. Oxidation Sequence of Sulfide Minerals in Operating and Out-of-Service Mine Waste Storage // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — 2001. — Vol. 35, no. 1. — P. 63–68. — DOI: [10.1023/a:1005272819672](https://doi.org/10.1023/a:1005272819672).
- Lasaga A. C., Soler J. M., Ganor J., *et al.* Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles // *Geochim Cosmochim Acta*. — 1994. — Vol. 58, no. 10. — P. 2361–2386. — DOI: [10.1016/0016-7037\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90016-7).
- Lazareva E. V., Myagkaya I. N., Kirichenko I. S., *et al.* Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements // *Science of The Total Environment*. — 2019. — Apr. — Vol. 660. — P. 468–483. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.12.467](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.467).

- Li Z., Su M., Duan X., *et al.* Induced biotransformation of lead (II) by *Enterobacter* sp. in  $\text{SO}_4\text{-PO}_4\text{-Cl}$  solution // *Journal of Hazardous Materials*. — 2018. — Sept. — Vol. 357. — P. 491–497. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.032>.
- Long D. T., Fegan N. E., McKee J. D., *et al.* Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia // *Chemical Geology*. — Victoria, Australia, 1992. — Vol. 96, no. 1/2. — P. 183–202. — DOI: [10.1016/0009-2541\(92\)90128-r](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90128-r).
- Maluckov B. S. Biorecovery of nanogold and nanogold compounds from gold-containing ores and industrial wastes // *Applied Microbiology and Biotechnology*. — 2021. — Vol. 105, no. 9. — P. 3471–3484. — DOI: [10.1007/s00253-021-11277-z](https://doi.org/10.1007/s00253-021-11277-z).
- Manecki M., Kwaśniak-Kominek M., Majka J. M., *et al.* Model of interface-coupled dissolution-precipitation mechanism of pseudomorphic replacement reaction in aqueous solutions based on the system of cerussite  $\text{PbCO}_3$  – pyromorphite  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  // *Geochim Cosmochim Acta*. — 2020. — Vol. 289. — P. 1–13. — DOI: [10.1016/j.gca.2020.08.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.08.015).
- Ogawa S., Sato T., Katoh M. Enhancing pyromorphite formation in lead-contaminated soils by improving soil physical parameters using hydroxyapatite treatment // *Science of The Total Environment*. — 2020. — Vol. 747. — P. 141292. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.141292](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141292).
- Owen N. D., Cook N. J., Ram R., *et al.* The dynamic uptake of lead and its radionuclides by natural and synthetic aluminium-phosphate-sulfates // *Minerals Engineering*. — 2021. — Vol. 160. — P. 106659. — DOI: [10.1016/j.mineng.2020.106659](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106659).
- Qin W., Wang X., Ma L., *et al.* Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite // *Minerals Engineering*. — 2015. — Vol. 74. — P. 99–104. — DOI: [10.1016/j.mineng.2015.01.010](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.010).
- Shahhosseini M., Ardejani F. D., Amini M., *et al.* Environmental geochemistry of As and Pb in a copper low-grade dump, Miduk copper mine, Kerman province, SE Iran // *SE Iran, Journal of Geochemical Exploration*. — 2019. — Vol. 198. — P. 54–70. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2018.12.013](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.013).
- Sobek A. A. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*. — Cincinnati, Ohio : Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research, Development, US Environmental Protection Agency, 1978. — P. 204.
- Taran O. Electron Transfer between Electrically Conductive Minerals and Quinones // *Frontiers in Chemistry*. — 2017. — Vol. 5, no. 49. — DOI: [10.3389/fchem.2017.00049](https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00049).
- Tosca N. J., McLennan S. M., Dyar M. D., *et al.* Fe oxidation processes at Meridiani Planum and implications for secondary Fe mineralogy on Mars // *Journal of Geophysical Research*. — 2008. — Vol. 113, E5. — DOI: [10.1029/2007je003019](https://doi.org/10.1029/2007je003019).
- Vaziri V., Sayadi A. R., Parbhakar-Fox A., *et al.* Improved mine waste dump planning through integration of geochemical and mineralogical data and mixed integer programming: Reducing acid rock generation from mine waste // *Journal of Environmental Management*. — 2022. — Vol. 309. — P. 114712. — DOI: [10.1016/j.jenvman.2022.114712](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114712).
- Vithana C. L., Sullivan L. A., Burton E. D., *et al.* Stability of schwertmannite and jarosite in an acidic landscape: Prolonged field incubation // *Geoderma*. — 2015. — Vol. 239/240. — P. 47–57. — DOI: [10.1016/j.geoderma.2014.09.022](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.09.022).
- Wang J., Zeng H. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2021. — Vol. 288. — P. 102346. — DOI: [10.1016/j.cis.2020.102346](https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102346).
- Wang X., Qin W., Jiao F., *et al.* The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system // *Minerals Engineering*. — 2020. — Vol. 156. — P. 106525. — DOI: [10.1016/j.mineng.2020.106525](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106525).
- Zhang P., Ryan J. A., Bryndzia L. T. Pyromorphite Formation from Goethite Adsorbed Lead // *Environmental Science & Technology*. — 1997. — Vol. 31, no. 9. — P. 2673–2678. — DOI: [10.1021/es970087x](https://doi.org/10.1021/es970087x). — eprint: <https://doi.org/10.1021/es970087x>.
- Zhao X., Zou W., Zhang Z. L., *et al.* The Characteristic Dissolution and Physical Chemistry Parameter of Synthetic Pyromorphite // *Advanced Materials Research*. — 2014. — May. — Vol. 887. — P. 975–978. — (Advanced Materials Research). — DOI: [10.4028/www.scientific.net/amr.887-888.975](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.887-888.975).
- Zolotov M. Y., Shock E. L. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars // *Geophysical Research Letters*. — 2005. — Vol. 32, no. 21. — P. 21203. — DOI: [10.1029/2005gl024253](https://doi.org/10.1029/2005gl024253).



SECONDARY MINERALS OF FE, PB, CU IN  
SULFIDE-CONTAINING TAILINGS: SEQUENCE OF  
FORMATION, ELECTROCHEMICAL REACTIONS AND  
PHYSICOCHEMICAL MODEL (TALMOVSKIE SANDS,  
SALAIRE, RUSSIA)

A. Sh. Khusainova<sup>1</sup>, S. B. Bortnikova<sup>2</sup>, O. L. Gaskova<sup>1</sup>, S. S. Volynkin<sup>2</sup>,  
and Yu. A. Kalinin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>A. A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

\*Correspondence to: A. Khusainova, khusainova@igm.nsc.ru,

Received 27 May 2022; accepted 1 February 2023; published 14 April 2023

The paper presents the results of studies of the composition of secondary Fe, Pb, Cu minerals, formed in contrasting physico-chemical conditions of the stockpiled tailings from the enrichment of Salair barite-polymetallic ores (West Siberia, Russia). The complex mineral composition of ores containing pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, fahlore, and long-term chemical weathering contributed to the formation of monomineral and zonal secondary rims and fillings of the intergranular space, which were identified using modern research methods. Plumbojarosite, anglesite, cerussite, and iron hydroxides are predominant among them; pyromorphite, hinsdalite, and covellite are less abundant. Thermodynamic modeling was used to solve the inverse problem of restoring the composition of solutions that led to a sequence change in associations of secondary minerals. The observed processes are determined not only by chemical interaction, but also by electrochemical reactions in the systems under consideration, where various mineral components act as galvanic couples. These two processes, combined with the physicochemical parameters of the environment (pH, Eh, ionic composition of solutions), lead to stepwise or incomplete oxidation of the original minerals, followed by selective deposition of the secondary compounds.

Keywords: sulfide tailings, secondary minerals, electrochemical reactions, physico-chemical model.

**Citation:** Khusainova, A. Sh., S. B. Bortnikova, O. L. Gaskova, S. S. Volynkin, and Yu. A. Kalinin, (2023), Secondary minerals of Fe, Pb, Cu in sulfide-containing tailings: sequence of formation, electrochemical reactions and physicochemical model (Talmovskie Sands, Salair, Russia), *Russ. J. Earth. Sci.*, v. 23, ES1006, 10.2205/2023ES000810.

## REFERENCES

- Aide M., Braden I. Lead Sequestration in the Soil Environment with an Emphasis on the Chemical Thermodynamics Involving Phosphate as a Soil Amendment // Review and Simulations, International Journal of Applied Agricultural Research. — 2018. — Vol. 13, no. 1. — P. 9–19.
- Biswas A., Hendry M. J., Essilfie-Dughan J. Geochemistry of arsenic in low sulfide-high carbonate coal waste rock, Elk Valley, British Columbia, Canada // Science of The Total Environment. — British Columbia, Canada, 2017. — Vol. 579. — P. 396–408. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2016.11.084](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.084).
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., *et al.* The Geochemistry of Acid Mine Drainage // Treatise on Geochemistry (Second Edition) / ed. by H. D. Holland, K. K. Turekian. — Oxford : Elsevier, 2014. — P. 131–190. — DOI: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0).
- Bortnikova S. B., Abrosimova N. A., Devyatova A. Y., *et al.* Volatility of chemical elements during dehydration of secondary sulfates // News of the Tomsk Polytechnic University. Georesource Engineering. — 2022. — Vol. 333, no. 1. — P. 121–133. — DOI: [10.18799/24131830/2022/1/3196](https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3196).
- Bortnikova S. B., Airiants A. A., Lasareva E. V., *et al.* Mineralogical forms of precious metals in

- oxidized ores of the Salair mine, West Siberia, and their importance in the metallurgical treatment // *Process Mineralogy XIII: Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques and Other Industrial Problems*. — 1995. — P. 213–223.
- Bortnikova S. B., Gaskova O. L., Bessonova E. P. *Geochemistry of technogenic systems* / ed. by G. N. Anoshin. — Novosibirsk: Academic publishing house «GEO», 2006. — P. 169.
- Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Edelev A. V., *et al.* Hydrochemical and gas anomalies at the sulfide tailing (Salair, Kemerovo Region) // *News of the Tomsk Polytechnic University. Georesource Engineering*. — 2021a. — Vol. 332, no. 2. — P. 26–35. — DOI: [10.18799/24131830/2021/2/3040](https://doi.org/10.18799/24131830/2021/2/3040).
- Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Gaskova O. L., *et al.* Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage // *Chemical Geology*. — 2021b. — Vol. 586. — P. 120623. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120623](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120623).
- Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Gaskova O. L., *et al.* Element transfer by a vapor-gas stream from sulfide mine tailings: from field and laboratory evidence to thermodynamic modeling // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2021c. — Vol. 28, no. 12. — P. 14927–14942.
- Carbone C., Dinelli E., Marescotti P., *et al.* The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2013. — Vol. 132. — P. 188–200. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.07.001).
- Chandra A., Agrawal R. C., Mahipal Y. K. Ion transport property studies on PEO–PVP blended solid polymer electrolyte membranes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2009. — Vol. 42, no. 13. — P. 135107. — DOI: [10.1088/0022-3727/42/13/135107](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/13/135107).
- Chapman B. M., Jones D. R., Jung R. F. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams // *Geochimica Cosmochimica Acta*. — 1983. — Vol. 47, no. 11. — P. 1957–1973. — DOI: [10.1016/0016-7037\(83\)90213-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90213-2).
- Cherkasova E. V., Mironenko M. V., Sidkina E. S. Kinetic-thermodynamic modeling of acid drainage of a combined process sample from the Pavlovskoye field (Novaya Zemlya archipelago, Yuzhny Island). Preliminary estimate // *Geochemistry*. — 2021. — Vol. 66, no. 2. — P. 183–190. — DOI: [10.31857/S0016752521020035](https://doi.org/10.31857/S0016752521020035).
- Chopard A., Plante B., Benzaazoua M., *et al.* Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides // *Chemosphere*. — 2017. — Vol. 166. — P. 281–291. — DOI: [10.1016/j.chemosphere.2016.09.129](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.129).
- Epp T., Marks M. A. W., Ludwig T., *et al.* Crystallographic and fluid compositional effects on the halogen (Cl, F, Br, I) incorporation in pyromorphite-group minerals // *American Mineralogist*. — 2019. — Vol. 104, no. 11. — P. 1673–1688. — DOI: [10.2138/am-2019-7068](https://doi.org/10.2138/am-2019-7068).
- Forray F. L., Smith A. M., Drouet C., *et al.* Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite // *Geochimica Cosmochimica Acta*. — 2010. — Vol. 74, no. 1. — P. 215–224. — DOI: [10.1016/j.gca.2009.09.033](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.033).
- Frau F., Ardau C., Fanfani L. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy) // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2009. — Vol. 100, no. 2/3. — P. 105–115.
- Gomes F. P., Barreto M. S. C., Amoozegar A., *et al.* Immobilization of lead by amendments in a mine-waste impacted soil: Assessing Pb retention with desorption kinetic, sequential extraction and XANES spectroscopy // *Science of The Total Environment*. — 2022. — Vol. 807. — P. 150711. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.150711](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150711).
- Grasby S., Percival J., Bilot I., *et al.* Extensive jarosite deposits formed through auto-combustion and weathering of pyritiferous mudstone, Smoking Hills (Ingniryuat), Northwest Territories, Canadian Arctic – A potential Mars analogue // *Chemical Geology*. — 2022. — Vol. 587. — P. 120634. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120634](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120634).
- Holmes P. R., Crundwell F. K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution // *Hydrometallurgy*. — 1995. — Vol. 39, no. 1–3. — P. 353–375. — DOI: [10.1016/0304-386x\(95\)00041-e](https://doi.org/10.1016/0304-386x(95)00041-e).
- Ignatkina V. A., Bocharov V. A., Kayumov A. A. Basic principles for selecting methods for separating polymetallic concentrates with similar properties of sulfide minerals // *Physico-technical problems of mining*. — 2016. — Vol. 216, no. 2. — P. 140–154.
- Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Makarov V. N. Oxidation Sequence of Sulfide Minerals in Operating and Out-of-Service Mine Waste Storage // *Theoretical Foundations of Chemical*

- Engineering. — 2001. — Vol. 35, no. 1. — P. 63–68. — DOI: [10.1023/a:1005272819672](https://doi.org/10.1023/a:1005272819672).
- Kaygorodova E. N., Kartashov P. M., Petrov V. A. Alunite supergroup minerals from the oxidation zone of the Raduzhnoye gold-sulfide deposit (Kabardino-Balkaria) // *Metallogeny of ancient and modern oceans*. — 2018. — P. 179–182.
- Lasaga A. C., Soler J. M., Ganor J., *et al.* Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles // *Geochim Cosmochim Acta*. — 1994. — Vol. 58, no. 10. — P. 2361–2386. — DOI: [10.1016/0016-7037\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90016-7).
- Lazareva E. V., Myagkaya I. N., Kirichenko I. S., *et al.* Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements // *Science of The Total Environment*. — 2019. — Vol. 660. — P. 468–483. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.12.467](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.467).
- Li Z., Su M., Duan X., *et al.* Induced biotransformation of lead (II) by *Enterobacter* sp. in SO<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub>-Cl solution // *Journal of Hazardous Materials*. — 2018. — Vol. 357. — P. 491–497. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.032>.
- Long D., Fegan N., McKee J., *et al.* Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia // *Chemical Geology*. — Victoria, Australia, 1992. — Vol. 96, no. 1/2. — P. 183–202. — DOI: [10.1016/0009-2541\(92\)90128-r](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90128-r).
- Maluckov B. S. Biorecovery of nanogold and nanogold compounds from gold-containing ores and industrial wastes // *Applied Microbiology and Biotechnology*. — 2021. — Vol. 105, no. 9. — P. 3471–3484. — DOI: [10.1007/s00253-021-11277-z](https://doi.org/10.1007/s00253-021-11277-z).
- Manecki M., Kwaśniak-Kominek M., Majka J. M., *et al.* Model of interface-coupled dissolution-precipitation mechanism of pseudomorphic replacement reaction in aqueous solutions based on the system of cerussite PbCO<sub>3</sub> – pyromorphite Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl // *Geochim Cosmochim Acta*. — 2020. — Vol. 289. — P. 1–13. — DOI: [10.1016/j.gca.2020.08.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.08.015).
- Ogawa S., Sato T., Katoh M. Enhancing pyromorphite formation in lead-contaminated soils by improving soil physical parameters using hydroxyapatite treatment // *Science of The Total Environment*. — 2020. — Vol. 747. — P. 141292. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.141292](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141292).
- Olenchenko V. V., Kucher D. O., Bortnikova S. B., *et al.* Vertical and lateral distribution of highly mineralized acid drainage solutions according to electrotomography and hydrogeochemistry data (Urskoy dump, Salair) // *Geology and geophysics*. — 2016. — Vol. 57, no. 4. — P. 782–795. — DOI: [10.15372/GiG20160410](https://doi.org/10.15372/GiG20160410).
- Owen N. D., Cook N. J., Ram R., *et al.* The dynamic uptake of lead and its radionuclides by natural and synthetic aluminiumphosphatesulfates // *Minerals Engineering*. — 2021. — Vol. 160. — P. 106659. — DOI: [10.1016/j.mineng.2020.106659](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106659).
- Qin W., Wang X., Ma L., *et al.* Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite // *Minerals Engineering*. — 2015. — Vol. 74. — P. 99–104. — DOI: [10.1016/j.mineng.2015.01.010](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.010).
- Shahhosseini M., Ardejani F. D., Amini M., *et al.* Environmental geochemistry of As and Pb in a copper low-grade dump, Miduk copper mine, Kerman province, SE Iran // *SE Iran, Journal of Geochemical Exploration*. — 2019. — Vol. 198. — P. 54–70. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2018.12.013](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.013).
- Shvarov Y. HCh: New Features in Thermodynamic Modeling of Geochemical Systems Provided by Windows // *Geochemistry*. — 2008. — Vol. 8. — P. 898–903.
- Smirnov S. S. Sulfide Oxidation Zone. — M.–L. : Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1955. — P. 332.
- Sobek A. A. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. — Cincinnati, Ohio : Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research, Development, US Environmental Protection Agency, 1978. — P. 204.
- Taran O. Electron Transfer between Electrically Conductive Minerals and Quinones // *Frontiers in Chemistry*. — 2017. — Vol. 5, no. 49. — DOI: [10.3389/fchem.2017.00049](https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00049).
- Tosca N. J., McLennan S. M., Dyar M. D., *et al.* Fe oxidation processes at Meridiani Planum and implications for secondary Fe mineralogy on Mars // *Journal of Geophysical Research*. — 2008. — Vol. 113, E5. — DOI: [10.1029/2007je003019](https://doi.org/10.1029/2007je003019).
- Vaziri V., Sayadi A. R., Parbhakar-Fox A., *et al.* Improved mine waste dump planning through integration of geochemical and mineralogical

- data and mixed integer programming: Reducing acid rock generation from mine waste // *Journal of Environmental Management*. — 2022. — Vol. 309. — P. 114712. — DOI: [10.1016/j.jenvman.2022.114712](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114712).
- Vithana C. L., Sullivan L. A., Burton E. D., *et al.* Stability of schwertmannite and jarosite in an acidic landscape: Prolonged field incubation // *Geoderma*. — 2015. — Vol. 239/240. — P. 47–57. — DOI: [10.1016/j.geoderma.2014.09.022](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.09.022).
- Wang J., Zeng H. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2021. — Vol. 288. — P. 102346. — DOI: [10.1016/j.cis.2020.102346](https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102346).
- Wang X., Qin W., Jiao F., *et al.* The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system // *Minerals Engineering*. — 2020. — Vol. 156. — P. 106525. — DOI: [10.1016/j.mineng.2020.106525](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106525).
- Yakhontova L. K., Grudev A. P. Zone of hypergenesis of ore deposits. — M : Publishing house of Moscow State University, 1978. — P. 229.
- Zhang P., Ryan J. A., Bryndzia L. T. Pyromorphite Formation from Goethite Adsorbed Lead // *Environmental Science & Technology*. — 1997. — Vol. 31, no. 9. — P. 2673–2678. — DOI: [10.1021/es970087x](https://doi.org/10.1021/es970087x).
- Zhao X., Zou W., Zhang Z. L., *et al.* The Characteristic Dissolution and Physical Chemistry Parameter of Synthetic Pyromorphite // *Advanced Materials Research*. — 2014. — May. — Vol. 887. — P. 975–978. — (Advanced Materials Research). — DOI: [10.4028/www.scientific.net/amr.887-888.975](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.887-888.975).
- Zolotov M. Y., Shock E. L. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars // *Geophysical Research Letters*. — 2005. — Vol. 32, no. 21. — P. 21203. — DOI: [10.1029/2005gl024253](https://doi.org/10.1029/2005gl024253).