2019 ZAPISKI RMO (PROCEEDINGS OF THE RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY) Pt CXLVIII, N 2

DOI: 10.30695/zrmo/2019.1482.03

Д. чл. В. П. ЗВЕРЕВА, \* А. М. КОСТИНА, \*\* А. И. ЛЫСЕНКО\*

# ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГИПЕРГЕННЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ (НА ПРИМЕРЕ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РАЙОНА, ПРИМОРЬЕ)

 Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: zvereva@fegi.ru
\*\* Дальневосточный федеральный университет, 600091, Владивосток, ул. Суханова, 8

В статье обсуждаются результаты моделирования физико-химических параметров кристаллизации гипергенных минералов из рудничных, шламовых и дренажных вод в горнопромышленных техногенных системах сульфидсодержащих месторождений Дальнегорского района. Моделирование выполнено с помощью программного комплекса «Селектор». Рассчитаны Еh и pH параметры и определены температурные условия выпадения гипергенных минералов из растворов, выделены минеральные ассоциации. Показано, что гипергенные и техногенные минералы кристаллизуются в широком интервале температур (от –25 до +45 °C) при значительных вариациях значений Eh (от 0.6 до 1.2 В) и pH (0.3—13.7). Главную роль при формировании минеральных парагенезисов играет состав руд и вмещающих оруденение пород. Чем выше содержание сульфидов в хвостах обогащения, тем более кислые растворы они продуцируют, тем больше вторичных минералов образуется.

*Ключевые слова*: гипергенные и техногенные минералы, хвосты обогащения, физико-химическое моделирование, рудничные, шламовые и дренажные воды.

# V. P. ZVEREVA,\* A. M. KOSTINA,\*\* A. I. LYSENKO.\* ORIGIN OF HYPERGENE AND TECHNOGENE MINERALS IN MINING TECHNOGENE SYSTEMS (A CASE STUDY OF THE DALNEGORSK REGION, PRIMORYE)

#### \* Far East Geological Institute, Far Eastern Branch RAS, Vladivostok, Russia \*\* Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

The paper displays results of modeling the physical-chemical parameters of crystallization for hypergene minerals in mine, slurry and drainage waters within mining technogene systems of sulfide-bearing ore deposits of the Dalnegorsk district. The modeling has been carried out with the software package «Selector». Eh and pH parameters were calculated, thermal conditions of the saturation of hypergenic minerals from solutions were determined, and mineral assemblages have been distinguished. It is shown that hypergenic and technogenic minerals crystallize in the wide range of temperatures (from  $-25^{\circ}$  to  $+40^{\circ}$ C) with significant variations of Eh (from 0.6 to 1.2 V) and pH (0.3—13.7) values. The principal role in the formation of mineral parageneses belongs to the composition of ores and host rocks. The greater is grade of sulfides in tails of processing, the more acid solutions they are producing, and the greater is the number of newly formed secondary minerals.

Keywords: hypergenic and technogenic minerals, tails of processing, physical-chemical modeling, mine, slurry, and drainage waters.

#### введение

В статье рассматривается происхождение гипергенных и техногенных минералов на примере горнопромышленных техногенных систем Центральной (ЦОФ) и Краснореченской (КОФ) обогатительных фабрик Дальнегорского района Приморского края. Генезис — это один из сложных вопросов минералогии, который в научной литературе для гипергенных и техногенных минералов освещен слабо. При окислении сульфидов в открытых горных выработках и хвостах обогащения формируются высококонцентрированные растворы, из которых кристаллизуются гипергенные и техногенные минералы. Важно знать параметры кристаллизации и соотношение первичных (гипогенных) и вторичных минералов в рудах, вмещающих породах и хвостах обогащения.

Дальнегорский рудный район располагается на побережье Японского моря, в центральной части хребта Сихотэ-Алинь. По минеральному составу и текстурным особенностям первичные руды Дальнегорского рудного узла подразделяются на сульфидно-геденбергитовые, кварц-карбонатно-сульфидные, аксинит-кварц-сульфидные и массивные. На протяжении многих лет эти руды перерабатывались на ЦОФ. Основными Рb- и Zn-содержащими минералами в них являются галенит (до 95 %) и сфалерит (до 96.3 %). После переработки руд и извлечения полезных компонентов в хвосты обогащения уходят сростки галенита и сфалерита с пиритом, пирротином, кварцем, кальцитом и т. д. Основными минералами зоны окисления являются адамин, церуссит и плюмбоярозит, второстепенными — гётит, ярозит, смитсонит и др. (Булавко, 2000; Тарасенко, Зиньков, 2001).

К Краснореченскому рудному узлу относятся комплексные оловянно-полиметаллические и серебро-свинцово-цинковые месторождения (Василенко, 1976), руды которых перерабатывались на КОФ. В их состав входят касситерит, пирротин, сфалерит, галенит, джемсонит, арсенопирит, пирраргирит, аргентит, гранат, турмалин, гизингерит, кварц, кальцит и другие минералы, а к наиболее распространенным гипергенным минералам относятся: церуссит, англезит, гётит, валентинит, копиапит и др. (Булавко, 2000; Тарасенко, Зиньков, 2001).

На хвостохранилищах КОФ основным сульфидом является галенит, тогда как в отходах ЦОФ преобладают сфалерит, пирротин, халькопирит и арсенопирит. Серебросодержащие минералы руд (аргентит и акантит) обнаруживаются в хвостах ЦОФ в большем количестве, чем в отходах КОФ. В рудах и отходах ЦОФ присутствует пираргирит, в состав которого, кроме Ag, входит Sb; на КОФ наблюдается джемсонит.

Старое хвостохранилище ЦОФ эксплуатировалось с 1907 по 1978 гг. Объем накопленных отходов обогащения составляет 10.6 млн т. Новое хвостохранилище ЦОФ, большую часть которого занимает шламовое озеро, эксплуатируется с 1978 г. по настоящее время. Объем его хвостов обогащения — более 38 млн т.

Отходы обогащения комплексных руд КОФ складировались на старом и новом хвостохранилищах. Старое шламохранилище действовало с 1956 по 1972 г. Оно находится в одном километре от одноименной фабрики, объем хвостов обогащения здесь составляет 2.9 млн т. В настоящее время на его поверхности шламовые воды представлены отдельными лужами красно-бурого цвета (рис. 1). Новое хвостохранилище КОФ (1972—1995 гг.) в 2012 г. было рекультивировано до зеркала шламового озера. Объем отходов обогащения в нем составляет 3.9 млн т.



Рис. 1. Остатки шламового озера на старом хвостохранилище КОФ.

Fig. 1. Remains of the slime tank in the old tailing dump. Krasnorechenskaya concentrating mill.



Рис. 2. Современное техногенное минералообразование на поверхности хвостов нового (*a*) и старого (*б*) хвостохранилища КОФ.

Fig. 2. Current technogenic mineralization on the surface of tailings in the new (a) and old (δ) tailing dump. Krasnorechenskaya concentrating mill.

В результате окисления сульфидов, входящих в состав хвостов обогащения, на поверхности и в толще хвостохранилищ кристаллизуются тонкодисперсные корочки гипергенных и техногенных минералов мощностью не более миллиметра, видные невооруженным глазом (рис. 2, a,  $\delta$ ).

Цель данной работы — изучить условия формирования ряда гипергенных и техногенных минералов и установить параметры их кристаллизации при различных соотношениях сульфид—вмещающая порода. Для достижения этой цели требуется определить Eh и pH параметры и температуру минералообразования, выделить минеральные ассоциации и установить зависимость их состава от концентрации сульфидов в системе.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование осуществлялось с помощью программного комплекса «Селектор», (разработчики И. К. Карпов, К. В. Чудненко, В. А. Бычинский, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН). В программе реализован подход выпуклого программирования с целью расчета равновесий в гетерогенных системах методом минимизации термодинамических потенциалов (Чудненко, 2010). Расчет термодинамических свойств веществ в рамках этого подхода производится с учетом температуры, давления и коэффициентов активности компонентов. Для вычисления изотермических изменений термодинамических функций используются уравнения зависимости объема конденсированных фаз от температуры и давления, а также полуэмпирические уравнения состояния газов в приведенных параметрах. Термодинамические свойства компонентов водного раствора рассчитываются по модифицированной модели НКF (Хельгесона—Киркхена—Флауэрса) (Helgeson et al., 1981; Tanger, Helgeson, 1988). Коэффициенты активности компонентов водного раствора вычисляются по уравнению Дебая—Хюккеля в модификации Хельгесона (Helgeson et al., 1981).

Исходная термодинамическая информация (свободная энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, коэффициенты для уравнения теплоемкости веществ) была взята из опубликованных работ (Карпов и др., 1976; Johnson et al., 1992; Kulik et al., 1997; Ерёмин и др., 2006; Ерёмин, 2008; Савченко, 2007; Чарыкова и др., 2009; Yeriomin, 2011). Часть параметров была рассчитана сотрудниками Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН В. А. Бычинским и А. А. Тупицыным.

Моделирование выполнялось для температуры, изменяющейся в интервале от –25 до +45 °С, и давления, равного 1 атм. Отношение вода/хвосты обогащения принималось равным 10:1. Предполагалось, что в состав дождевой воды входят следующие компоненты (Карпов, 1981):  $N_3^-$ ,  $N_2^-NH_4^+$ ,  $NH_4N_3$ , HNO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He, Kr, Ne, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>3</sub> (pH = 5.66). Рассматриваемые системы считались открытыми по отношению к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитывался на основе работы Р. Хорна (1972). Состав 10 кг атмосферы (числа молей): Ar 3.2, C 0.10, N 539.48, O 144.85. Минеральный состав первичных руд и вмещающих оруденение пород (табл. 1) брались из литературных источников (Булавко, 2000; Тарасенко, Зиньков, 2001). Модели-

Таблица 1

Минеральный состав хвостов обогащения ЦОФ и КОФ (%)

ЦОФ		КОФ		
Сульфиды				
Сфалерит	9.95	Сфалерит	11	
Галенит	15	Галенит	8.5	
Пирит	5	Пирит	5	
Пирротин	7.5	Пирротин	10	
Халькопирит	2.5	Халькопирит	10	
Арсенопирит	2.5	Арсенопирит	5	
Аргентит	0.025	Аргентит	0.125	
Акантит	0.025	Акантит	0.125	
Джемсонит	7.5	Пираргирит	0.25	
Вмещающие породы				
Геденбергит	5	Аксинит	10	
Гроссуляр	5	Диопсид	8.5	
Андрадит	5.5	Кальцит	5	
Диопсид	4	Альбит	10	
Мусковит	4.5	Клинохлор	6.5	
Эпидот	6	Полевой шпат	10	
Кальцит	15			
Альбит	5			

Mineral composition of tailing dumps

рование состава рудничных вод проводилось с учетом окисления каждого из сульфидов (халькозина, ковеллина, борнита, пирита, пирротина, халькопирита, арсенопирита, галенита и сфалерита) по отдельности, совместно или с поочередным исключением одной фазы из списка минералов сульфидных руд. Моделирование состава шламовых и дренажных вод (закрытых, не эксплуатируемых долгое время хвостохранилищ) проводилось для отношения вмещающая порода/сульфиды равного 95:5, 90:10, 80:20, 60:40, 40:60 и 20:80 при температурном шаге 5 °С.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование процесса окисления сульфидов в горных выработках, формирующих высококонцентрированные рудничные воды (Zvereva et al., 2014b) показало, что за счет них образуются: гётит, халькантит, брошантит, англезит, плюмбоярозит, адамин (ЦОФ); гётит, валентинит, фиброферрит, англезит (КОФ) (табл. 2).

Формирование гётита происходит при величине Eh 0.75—1.2 В, pH 0.3— 8.7, валентинита — 1.17—1.19 В, 0.5—0.9, халькантита и брошантита — 0.99—1.18 В и 1.0—4.3, фиброферрита — 0.75—1.2 В, 0.3—8.7, англезита — 0.8—1.19 В, 0.5—1.7, плюмбоярозита — 1.15—1.18 В, 1.0—1.3 и адамина — 1.15—1.18 В, 0.8—1.7. Брошантит и халькантит образуются только при окислении минералов зоны цементации: халькозина, борнита и ковеллина. Кристаллизация халькантита из рудничных вод возможна также при окисле-

Таблица 2

Минерал	Eh—pH	<i>T</i> , °C		
Оксиды и гидроксиды				
Гётит	0.6—1.16 B, 0.3—13.0	от –25 до +45 (КОФ)		
Гидрогётит	0.6—1.1 B, 2.3—13.7	от –25 до 0 и 35—45 (КОФ)		
Сурик	0.58—0.59 B, 12.9—13.2	от –25 до –20 (ЦОФ)		
Валентинит	0.60—1.19 B, 0.5—13.7	от –25 до +45 (КОФ)		
Сульфаты				
Гипс	0.6—1.20 B, 0.9—13.7	от –25 до +45		
Эпсомит	0.6—0.90 B, 0.9—13.0	от –25 до –5 (ЦОФ)		
Фиброферрит	0.6—1.2 B, 0.3—13.7	от –25 до +45 (КОФ)		
Ярозит	0.85—1.16 B, 1.1—6.2	от 0 до +45 (ЦОФ)		
Халькантит	0.99—1.2 B, 0.9—4.3	от –25 до –15 и от 0 до +45 (ЦОФ)		
Брошантит	0.6—0.99 B, 4.3—13.0	от –25 до –5 и от 0 до +45 (ЦОФ)		
Англезит	0.8—1.2 B, 0.5—7.5	от –25 до +45 (КОФ) от –25 до –15 (ЦОФ)		
Плюмбоярозит	0.7—1.18 B, 1.1—10.4	от –25 до –5 и от 0 до +45		
Карбонаты				
Кальцит	0.6—0.83 B, 6.02—12.2	от –25 до 0 (ЦОФ)		
Церуссит	0.6—0.7 B, 8.3—13.0	от –25 до –20 (КОФ)		
Арсенаты				
Адамин	0.6—1.16 B, 1.1—13.0	от –25 до +15 (ЦОФ)		
Силикаты				
Монтмориллонит	0.6—1.16 B, 1.1—13.0	от –25 до +45 (ЦОФ)		

# Условия кристаллизации гипергенных минералов из техногенных вод Crystallization conditions of hypergene minerals from technogene waters



Рис. 3. Eh—pH параметры кристаллизации минералов в хвостохранилищах ЦОФ в интервале температур от -25 до 0 °C. Лед кристаллизуется во всех системах и составляет около 90 % твердой фазы. Fig. 3. Eh—pH parameters of mineral crystallization in tailing dumps at temperatures from -25 to 0 °C. Central concentrating mill.

нии одного халькопирита и при отсутствии в ассоциации пирротина. Совместно с брошантитом выпадают гётит и халькантит, а с халькантитом — плюмбоярозит и адамин.

Основным гипергенным минералом Fe в моделируемых системах ЦОФ является гётит, Pb — плюмбоярозит, Zn — адамин. На КОФ основные гипергенные минералы Fe и Pb — это фиброферрит и англезит, при этом цинк остается в растворе и выносится рудничными водами в гидросферу района.

Формирование микропоровых растворов шламовых (старых хвостохранилищ) и дренажных вод в отходах горнорудного производства — хвостах обогащения (Zvereva et al., 2013; 2014а; 2015а—с; 2016) показало, что большинство гипергенных минералов выпадает из высококонцентрированных растворов в широком интервале температур (табл. 2). На рис. 3—6 показаны зависимости Eh—pH параметров кристаллизации техногенных минералов из растворов дренажных вод и их масса, с учетом усредненных значений, в интервале отрицательных и положительных температур в горнопромышленных техногенных системах ЦОФ и КОФ.

Из класса оксидов и гидроксидов (табл. 2) на рассматриваемых хвостохранилищах кристаллизуются минералы Fe, Sb и Pb: гётит, гидрогётит и валентинит (на КОФ), сурик (ЦОФ). Минералы Fe, Cu, Pb, Ca, Mg и K из класса сульфатов более многочисленны и разнообразны по составу: гипс, англезит и плюмбоярозит (ЦОФ и КОФ), эпсомит, ярозит, халькантит и брошантит (ЦОФ), фиброферрит (КОФ). Установлены карбонаты Ca или Pb: кальцит (ЦОФ) и церуссит (КОФ). Процесс кристаллизации арсената Zn — адамина и силиката Mg, Al и Fe — монтмориллонита выражен слабо и проявлен только на ЦОФ.

Установлено, что одни минералы — гётит, валентинит, гипс, фиброферрит, англезит и монтмориллонит — кристаллизуются в широком интервале рассматриваемых температур (от –25 до +45 °C), другие формируются в определенном интервале отрицательных (эпсомит –25÷–5 °C, церуссит –25÷–20 °C, кальцит –25÷0 °C) или положительных температур (ярозит 0—45 °C), третьи



Рис. 4. Eh—pH параметры кристаллизации минералов в хвостохранилищах ЦОФ в интервале температур от 0 до +45 °C.

Fig. 4. Eh—pH parameters of mineral crystallization in tailing dumps at temperatures from 0 to +45 °C. Central concentrating mill.

выпадают как при положительных, так и при отрицательных температурах, но не во всем рассматриваемом интервале (гидрогётит –25÷0, 35—45 °C), халь-кантит и плюмбоярозит (–25÷–5, 0÷+45°C), адамин (–25÷+15°C). Эпсомит, церуссит и кальцит кристаллизуются только при отрицательной температуре — в криогенных условиях.

Соотношение сульфиды/вмещающая порода, т. е. содержание сульфидов при окислении, играет не последнюю роль. Эпсомит в моделируемых системах появляется при содержании сульфидов 20 %, гидрогётит, англезит и плюмбоярозит — 40 %, халькантит и ярозит — 80 %. Часть минералов наоборот



Рис. 5. Еh—pH параметры кристаллизации минералов в хвостохранилищах КОФ в интервале температур от -25 до 0 °С.

Fig. 5. Eh—pH parameters of mineral crystallization in tailing dumps at temperatures from -25 to 0 °C. Krasnorechenskaya concentrating mill.



Рис. 6. Еh—pH параметры кристаллизации минералов в хвостохранилищах КОФ в интервале температур от 0 до +45 °C.

Fig. 6. Eh—pH parameters of mineral crystallization in tailing dumps at temperatures from 0 до +45 °C. Krasnorechenskaya concentrating mill.

кристаллизуется при более низком содержании сульфидной составляющей: брошантит — до 10 %, кальцит — до 40 %, гётит — до 60 %.

Масса выпавших минералов изменяется от тысячных долей до 72 г. В моделируемых системах у одних минералов с ростом температуры она чаще всего возрастает (гидрогётит, англезит, плюмбоярозит, ярозит, монтмориллонит), других — уменьшается (фиброферрит, адамин, гётит, гипс), а у третьих четкой зависимости от температуры нет (валентинит, брошантит, кальцит).

Моделирование состава шламовых и дренажных вод в интервале положительных температур на хвостохранилищах ЦОФ показало, что максимальное содержание в них основных элементов сульфидных руд составляет (г/л): Zn 12.5, Pb 6.2, Cu 5.6, As 3.7, Sb 0.1, Ag 0.4, S 14.0. В случае КОФ их содержание равно (г/л): Zn 11.0, Pb 6.6, Cu 1.4, As 1.9, Sb 0.02, Ag 0.07, S 9.0. Минерализация растворов в интервале положительных температур на ЦОФ достигает 42.5 г/л, на КОФ — 30 г/л. При отрицательных температурах минерализация существенно возрастает, так как объем раствора уменьшается за счет выпадения твердой фазы воды в виде льда.

При окислении галенита и сфалерита в хвостах обогащения основные элементы сульфидных руд — свинец и цинк — в горнопромышленной техногенной системе ЦОФ выпадают в виде сурика, плюмбоярозита и адамина. В моделируемых системах на КОФ свинец входит в англезит, а цинк полностью переходит в раствор и выносится техногенными водами. Окисление железосодержащих сульфидов приводит к формированию на ЦОФ, в основном, минералов из класса оксидов и гидроксидов — гётита и гидрогётита, на КОФ — сульфата (фиброферрита). Сульфаты меди (брошантит и халькантит) характерны только для горнопромышленной техногенной системы ЦОФ. Гипергенный минерал, содержащий сурьму — валентинит, отмечается только в моделируемых системах КОФ.

Парагенезис гипергенных минералов, формирующихся в горных выработках (штольнях и карьерах), представлен гётитом, халькантитом, брошантитом, суриком, англезитом, плюмбоярозитом и адамином (ЦОФ), гётитом, валентинитом, фиброферритом, англезитом (КОФ). В ассоциацию гипергенных минералов на хвостохранилищах ЦОФ входят гётит, гипс, адамин, сурик, плюмбоярозит и монтмориллонит; в криогенезе к ним добавляются брошантит, халькантит, эпсомит и кальцит. На шламохранилищах КОФ парагенезис гипергенных минералов представлен гётитом, гидрогётитом, валентинитом, фиброферритом, гипсом и англезитом; при отрицательных температурах здесь появляются кальцит и церуссит. Все гипергенные минералы, входящие в состав модельных ассоциаций, найдены в техногенных системах ЦОФ и КОФ (Булавко, 2000; Тарасенко, Зиньков, 2001).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили изучить процессы изменения первичных руд в горных выработках и отходах обогащения под воздействием атмосферы и техногенных вод. Установлено, что гипергенные и техногенные минералы кристаллизуются в широком интервале температур (от -25 до +45 °C) при значительных вариациях значений Eh (от 0.6 до 1.2 B) и pH (0.3—13.7). Главную роль при формировании минеральных парагенезисов играет состав руд, вмещающих оруденение пород и их соотношение. Чем выше содержание сульфидов в хвостах обогащения, тем более кислые растворы они продуцируют, тем больше вторичных минералов образуется. С увеличением температуры кислотность растворов и в большинстве случаев разнообразие гипергенных минералов также увеличиваются.

Процессы гипергенеза и техногенеза протекают и при отрицательных температурах. При этом формируются более высоко концентрированные микропоровые растворы, чем при положительных температурах, так как часть воды переходит в твердую фазу (лед). Из таких высококонцентрированных растворов кристаллизуются вторичные минералы.

В результате процессов гипергенеза и техногенеза происходит загрязнение гидросферы, литосферы и биосферы. Когда в результате ветрового разноса хвосты обогащения попадают в почву, в ней формируются высоко концентрированные микропоровые растворы, которые затем поступают в растения. Атмосфера подвергается загрязнению не только механическим путем, в результате пыления, но и газами (сероводородом, диоксидом серы и т. д.), которые образуются при окислении сульфидной составляющей хвостов обогащения.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для разработки методов рекультивации хвостохранилищ в рассматриваемых техногенных системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00114.

### Список литературы

Булавко Н. В. Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье). Владивосток: Дальневосточное книжное издательство, **2000.** 219 с.

Василенко Г. П. Минералого-геохимические особенности касситерит-сульфидной минерализации Смирновского месторождения. Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Владивосток, **1976**. 20 с.

*Ерёмин О. В.* Расчет стандартных потенциалов Гиббса для комплексных сульфатов / Труды II Всероссийск. симпозиума и VIII Всероссийск. чтений памяти акад. А. Е. Ферсмана. Чита: Экспресс, **2008.** С. 98—100.

*Ерёмин О. В., Винниченко С. В., Юргенсон Г. А.* Оценка стандартных потенциалов Гиббса сульфатов меди при помощи задач линейного программирования // Вестн. Отд. наук о Земле РАН. **2006**. № 1. С. 19—20.

*Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

Карпов И. К., Киселёв А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, **1976**. 255 с.

Савченко А. В. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов на некоторых геохимических барьерах. Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, **2007**. 193 с.

*Тарасенко И. А., Зиньков А. В.* Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn—Ag—Pb—Zn руд. Владивосток: Дальнаука, **2001**. 184 с.

*Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, **1972.** 398 с.

Чарыкова М. В., Кривовивчев В. Г., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. І. Термодинамические константы при стандартных условиях // ЗРМО. 2009. № 6. С. 105—117.

*Чудненко К. В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, **2010.** 287 с.

#### References

Bulavko N. V. Mineralogy of skarn deposits of the Dalnegorsk ore field (Primorsky Krai). Vladivostok: Dalnauka, 2000. 219 p. (*in Russian*).

*Charykova M. V., Krivovichev V. G., Depmeier V.* Thermodynamic of arsenates, selenites and sulfates in the weathering zone of sulfide ores. I. Thermodynamic constants at standard conditions. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2009**. N 6. P. 105–117 (*in Russian*).

*Chudnenko K. V.* Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications. Novosibirsk: Geo, **2010**. 287 p. (*in Russian*).

Helgeson H. C., Kirkham D. H., Flowers G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 Kb. Amer. J. Sci. 1981. Vol. 281. P. 1249–1516.

Horne R. A Marine chemistry. NY—London—Sydney—Toronto: Wiley—Interscience, A Division of John Wiley & Sons, **1969**. 568 p.

Johnson J. V., Oelkers E. H., Helgeson H. C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0–1000 °C. Comput. Geosc. **1992.** Vol. 18. P. 899–947.

*Karpov I. K*, Physical and chemical modeling with a computer in geochemistry. Novosibirsk: Nauka, 1981. 217 p. (*in Russian*).

Karpov I. K., Kiselev A. I., Letnikov F. A. Computer simulation of mineral formation in nature. Moscow: Nedra, **1976**. 255 p. (*in Russian*).

Kulik D. I., Dmitrieva S. V., Chudnenko K V., Karpov I. K., Sinitsyn V. A., Aja S. U., Khodorovski M. S., Shibetsky Yu. A. User's manual for Selector-A. Brooklyn-Kiev, **1997**. 270 p.

Savchenko A. V. Physical and chemical modeling of the behavior of trace elements on certain geochemical barriers. Ph. D thesis. Vladivostok: Dalnauka, **2007**. 193 p. (*in Russian*).

*Tanger J. C., Helgeson H. C.* Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Amer. J. Sci.* **1988.** Vol. 288. P. 19–98.

*Tarasenko I. A., Zinkov A. V.* The environmental effects of mineralogical and geochemical transformation of tailings of Sn—Ag—Pb—Zn ores. Vladivostok: Dalnauka, **2001.** 184 p. (*in Russian*).

Vasilenko G. P. Mineralogical and geochemical features of cassiterite-sulfide mineralization of the Smirnovsky deposit (Primorsky Krai). Ph. D. thesis syn. Vladivostok, **1976**. 20 p. (*in Russian*).

*Yeriomin O. V.* Calculation of standard Gibbs potentials for complex sulfates. In: *Proc. II Russian symp. and VIII Russian readings in memory of acad. A. E. Fersman.* Chita: Express, **2008**. P. 98–100 (*in Russian*).

*Yeriomin O. V.* Calculation of standard thermodynamic potentials for Na-zeolites with the use of linear programming problems. *Int. J. Geosci.* 2011. Vol. 2. P. 227–230.

*Yeriomin O. V., Vinnichenko S. V., Yurgenson G. A.* Evaluation of standard Gibbs copper sulfate potentials using linear programming problems. *Bull. Earth Sci. Division RAS.* **2006**. N 1. P 19–20 (*in Russian*).

Zvereva V. P., Lysenko A. I., Kostina A. V. Estimation of effect of hypergene processes proceeding in the mining-industrial technogene system on the hydrosphere of Dal'negorsk District using physicochemical modeling method (Primorsky Region). Advanced Mat. Res. **2013**. Vol. 813. P. 246—249.

Zvereva V. P., Lysenko A. I., Kostina A. V. Evaluation of technogenous processes proceeding in tailing dump of the Central Concentrating Mill of Dal'negorsk District and their effect on the hydrosphere with method of physicochemical modeling. *Advanced Mat. Res.* **2014a.** Vol. 989—994. P. 1301—1304.

Zvereva V. P., Yastremskaya E. A., Lysenko A. I. Physicochemical modeling of the effect of mine waters from polymetallic and cassiterite—sulfide deposits of Dalnegorskii Region on the hydrosphere. *Russian J. General Chem.* **2014b.** Vol. 84. N 13. P. 2643—2649 (*in Russian*).

Zvereva V. P., Kostina A. V., Lysenko A. I. Impact assessment of the processes occurring in tailing dumps of a Krasnorechenskaya concentrating mill on the hydrosphere of Dalnegorsky District, according to modelling evidence. In: Future Communication Technology and Engineering. Proc. 2014 Int. Conf. Future Comm. Technol. Engineer. Shenzhen, China, 16–17 November 2014. London, NY: CRC Press, **2015a.** P. 287–290.

Zvereva V. P., Kostina A. V., Lysenko A. I. Modeling of hypergene processes proceeding in the tailing dumps of Krasnorechenskaya concentrating mill of Dalnegorsky district in the temperature range of 0 to 45 °C using new thermodynamic data. In: *Environment Engineering and Computer Application. Proc. 2014 Int. Conf. Environm. Engineer. Computer Appl. Hong Kong, 25–26 December 2014.* London, NY: CRC Press, **2015b.** P. 227–231.

Zvereva V. P., Kostina A. M., Lysenko A. I. Physicochemical modeling of hypergene processes proceeding in tailing dumps of Krasnorechenskaya concentrating mill using renovated base of thermodynamic data (Dal'negorsk District). In: *Biotechnology, Agriculture, Environment and Energy*. Proc. Int. Conf. Biotechnol. Agricult. *Environm*. Energy. Beijing, 22–23 may 2014. London, NY: CRC Press, **2015c.** P. 365–368.

Zvereva V. P., Lysenko A. I., Kostina A. V. Modeling the compositions of slime waters in the tailing dumps of the Central and Krasnorechensk concentrating mills at the Dal'negorsk District in the positive temperature range. *Russian J. General Chem.* **2016.** Vol. 86. N 13. P. 2997—3001 (*in Russian*).

Поступила в редакцию 2 ноября 2018 г.